Mikrowellenspektrum und Normalkoordinaten-analyse von 1-Chlorbutin-1

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
FRIEDRICH RÜCKERT
aus Friedrichshafen

1978

78 527

Mikrowellenspektrum und Normalkoordinaten-analyse von 1-Chlorbutin-1

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
FRIEDRICH RÜCKERT
aus Friedrichshafen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 1978
Dekan: Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Zeil
2. Berichterstatter: Prof. Dr. V. Hoffmann

Gesamtherstellung: **aku** - Fotodruck GmbH, 8600 Bamberg

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Werner Z e i l ,

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse an ihren Problemen.

In Dankbarkeit
meiner Frau und meinen
Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. EINLEITUNG	1
B. SYNTHESE	2
C. MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE	
I. Theoretische Grundlagen	
1. Der quantenmechanische Hamiltonoperator	4
2. Born-Oppenheimer-Näherung	5
3. Separierung der kinetischen Energie	6
4. Das halbstarre Molekülmodell	
a) Hamiltonoperator	13
b) Berechnung der τ-Konstanten mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse	15
c) Berechnung der τ-Konstanten durch Zentrifugalverzerrungsanalyse	15
5. Berechnung der Rotationsübergangsfrequenzen durch Reihenansatz für die reduzierte Energie	18
a) starres Molekülmodell	21
b) Zentrifugalverzerrung	28
II. Experimentelle Ergebnisse	
1. Beschreibung des Spektrometers	31
2. Molekülmodell	31
3. Quadrupolkopplungskonstanten	33
4. Tabellen der Meßergebnisse	33
D. NORMALKOORDINATENANALYSE	
I. Das Programm NCA	45
II. Meßergebnisse	
1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen	48
2. Liste der Kraftkonstanten	49
3. errechnete Zentrifugalverzerrungsparameter	50
E. ZUSAMMENFASSUNG	52
F. ANHANG	55

A. EINLEITUNG

Seit sich mit den Methoden der Mikrowellenspektroskopie und der Elektronenbeugung Molekülstrukturen äußerst genau bestimmen lassen, können die theoretischen Aussagen der MO- und der VB-Theorie über die geometrischen Parameter eines Moleküls nachgeprüft werden.

Dabei ist nicht in jedem Fall eine Übereinstimmung zu erwarten.

Für das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom wird theoretisch ein Bindungswinkel von exakt 180° gefordert.
Diese Linearität ist jedoch für das Molekül 1,3-Dichlorpropin-1 in Frage gestellt worden [18].
In letzter Zeit sind große Anstrengungen unternommen worden, die Struktur von Molekülen mit Kohlenstoffdreifachbindungen zu bestimmen, doch stößt man hier auf große Schwierigkeiten, denn die Genauigkeit der Methode muß aus numerischen Gründen beträchtlich gesteigert werden.

In dieser Arbeit sollte das Rotations- und Schwingungsspektrum von 1-Chlorbutin-1 untersucht werden.
Bei diesem Molekül können sämtliche Atome durch Isotope ersetzt werden und es besitzt noch verhältnismäßig wenige Geometrieparameter; deshalb wird eine Strukturbestimmung unter ausschließlicher Verwendung von Mikrowellendaten möglich sein.

B. SYNTHESE

1-Chlorbutin-1 wurde aus Butin-1 auf dem von Straus, Kollek und Heyn [1][2] angegebenen Weg synthetisiert. Butin-1 war kurzfristig bei der Firma Baker Chemikalien, Zweigniederlassung Groß Gerau, erhältlich.

Ist man gezwungen, Butin-1 selbst herzustellen, bietet sich der Syntheseweg von Heel [3] an:
Aus Butanal wird mit Phosphorpentachlorid ein Gemisch verschiedener Chloride dargestellt, das mit Kaliumhydroxid und Äthanol zu Butin-1 umgesetzt wird.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO \xrightarrow{PCl_5}$$

$$\left[\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHCl_2 \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CHCl \end{array}\right] \xrightarrow{KOH/CH_3CH_2OH}$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}H$$

Dabei ist darauf zu achten, daß - im Gegensatz zu den Angaben von Heel - das Gemisch der Chloride zu keiner Zeit über 0° erwärmt werden darf. Dem Waschwasser muß immer Eis zugesetzt werden, da sonst sehr schnell heftige Zersetzung eintritt. Das Gemisch kann höchstens 2 Tage bei -30° aufbewahrt werden.

Zur Synthese von 1-Chlorbutin-1 werden in einem 1-Liter-Einhalskolben 24 ml Butin-1 zu 600 ml der in Zitat (1) beschriebenen eisgekühlten Kaliumhypochloridlösung gegeben. Nach wenigen Sekunden verdrängen die Butindämpfe die noch vorhandene Luft, so daß der Kolben gefahrlos mit einem Schliffstopfen fest verschlossen werden kann. Die Mischung wird ca. 8 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt und dabei beständig mit Eis gekühlt. Danach wird der Rührer abgeschaltet und über Nacht bei $0^\circ C$ stehengelassen.

Mit einer Pipette wird die untere wässrige Phase entfernt und das organische Produkt mit eiskaltem Wasser gewaschen.

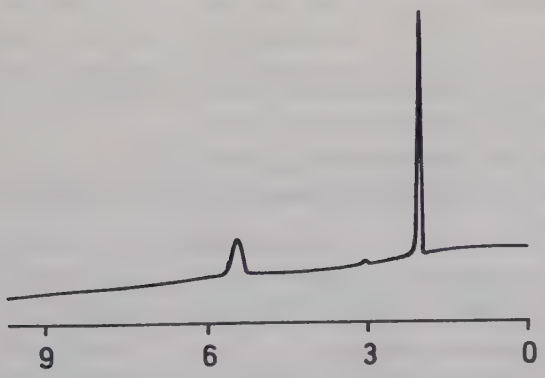
Die vollständige Trennung vom nicht umgesetzten Butin muß chromatographisch erfolgen, da Butin und Chlorbutin ein Azeotrop bilden.

Siedepunkte

1-Chlorbutin-1:	ca. 59°C
Butin-1:	8.6°C

Ausbeute: ca. 15 %

Abbildung 1:
Analytisches Gaschromatogramm nach der Reaktion
Säule Silikongummi SE 52, 1 m Länge
Papiervorschub 10 mm/min



C. MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE

I. Theoretische Grundlagen

1. Der quantenmechanische Hamiltonoperator

Jede Beschreibung des Rotations-Schwingungsverhaltens eines Moleküls muß von der Gesamtenergie ausgehen:

$$E = T + V \tag{1}$$

wo T die kinetische und V die potentielle Energie bedeuten.

Unter Berücksichtigung der Kerne und Elektronen eines Moleküls läßt sich für die kinetische Energie formulieren:

$$T = \sum_n \frac{p_n^2}{2m_n} + \sum_e \frac{p_e^2}{2m_e} \tag{2}$$

wobei die Indices n und e Kern- und Elektroneneigenschaften beschreiben.
Die potentielle Energie kann als Summe angeschrieben werden:

$$V = V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \tag{3}$$

wobei V_{nn}, V_{ee} und V_{ne} die Kern-Kern-, Elektron-Elektron- und Kern-Elektron-Wechselwirkungen bedeuten.
Sie sind Funktionen der Koordinaten $\underline{q}_n$ und $\underline{q}_e$. S c h r ö d i n g e r ersetzte die Vektorkomponenten p_i (Impuls) und q_i durch Operatoren:

$$p_i \longrightarrow -i \frac{\partial}{\partial q_i}, \qquad q_i \longrightarrow \hat{q}_i \tag{4}$$

(In Einheiten von $h/2\pi$)

Wendet man diese Transformation auf (1) an, erhält man den quantenmechanischen Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\sum \frac{\hat{\nabla}_n^2}{2m_n} - \sum \frac{\hat{\nabla}_e^2}{2m_e} + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \qquad (5)$$

Dieser Gesamthamiltonoperator ist für vielatomige Moleküle nicht lösbar. Er wird deshalb durch Näherungen und günstige Wahl von Teiloperatoren in einfachere, lösbare Ausdrücke zerlegt.

2. Born-Oppenheimer-Näherung

Die Elektronen tragen in vielen Molekülen wenig zum Gesamthamiltonoperator (5) bei.
Diese Tatsache wird durch die Born-Oppenheimer-Näherung (4) berücksichtigt. Sie geht davon aus, daß die Elektronen wesentlich leichter als die Kerne sind und sich deshalb viel schneller bewegen. Darum wird erwartet, daß die Elektronenhülle der Bewegung der Kerne sofort folgt und ihr nicht zeitlich nachhängt. Diese Annahme wird bei Schwingungen mit kleinen Amplituden gerechtfertigt sein.
Die elektrostatischen Kräfte, denen die Elektronen im Molekül ausgesetzt sind, sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen, die die Kerne bewegen.
Mit einer einfachen harmonischen Abschätzung wird die Schwingungsfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{F}{m}} \qquad (6)$$

wo m die reduzierte Masse ist.
Die harmonischen Kraftkonstanten F sind nach der oben angegebenen Voraussetzung für Elektronen und Kerne von derselben Größenordnung.
Das Verhältnis von Kern-Schwingungsenergie E_{vib} zur elektronischen Energie ist also:

$$\frac{E_{vib}}{E_e} \sim \frac{\omega_n}{\omega_e} \sim \frac{\partial \underline{r}_n^2}{\partial \underline{r}_e^2} \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_n}} = \varkappa^2 \qquad (7)$$

Dabei bedeuten $\partial \underline{r}_e$ und $\partial \underline{r}_n$ die Verschiebung von Elektronen und Kernen.
Über die Störungsrechnung folgerten nun Born und Oppenheimer (4), daß die Energie der Elektronen vom Gesamthamiltonoperator (5) abgespalten werden kann.
Eine Berechnung 4. Ordnung ergibt, daß für die Energien gilt:

$$E_{rot} \sim \chi^2 E_{vib} \sim \chi^4 E_e \qquad (8)$$

3. Separierung der kinetischen Energie

Eine weitere Vereinfachung erfährt der quantenmechanische Hamiltonoperator (5) durch die Aufspaltung der kinetischen Energie der Kerne in Translations-, Rotations- und Schwingungsanteil.
Dabei soll im folgenden vorausgesetzt werden, daß die Moleküle nicht linear sind und mit kleinen Amplituden in dem Potentialfeld schwingen, das durch die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführt wird +). Schwingungen mit großen Amplituden, z. B. innere Rotationen, werden hier nicht berücksichtigt.
In klassischer Betrachtungsweise ist die gesamte Energie eines Moleküls die Summe der kinetischen Energien seiner Atome:

$$T = \frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\underline{a}}_n \cdot \dot{\underline{a}}_n \qquad (9)$$

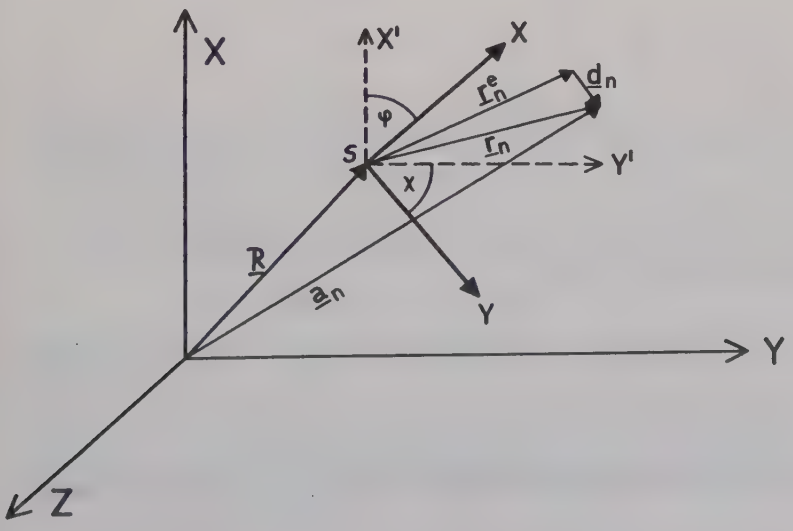
Dabei bedeutet $\underline{a}_n$ der Ortsvektor des n-ten Atomkerns und m_n seine Masse in einem willkürlichen, raumfesten Koordinatensystem.
Die Kerne behalten nun nicht ihre feste Lage bei, sondern

+) Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Separierung der kinetischen Energie über die klassische Mechanik durchgeführt wird. Erst am Ende der Rechnung wird durch Anwendung von (4) der (vereinfachte) quantenmechanische Hamiltonoperator gebildet. Der umgekehrte Weg führt nur sehr schwer zum Ziel, da Drehimpulsoperatoren auftauchen, die zu den verwendeten Koordinaten nicht konjugiert sind.

schwingen nach den oben genannten Voraussetzungen mit kleiner Amplitude in einem Potentialtopf mit einem einzigen Minimum und unendlich hohen Wänden.
Für die Gleichgewichtsstruktur nimmt die potentielle Energie ein Minimum an. Sie kann willkürlich gleich null gesetzt werden.
Für die weitere Rechnung verwenden wir zwei verschiedene kartesische Koordinatensysteme: ein (willkürlich gewähltes) raumfestes mit den Achsen X, Y und Z, und ein molekülfestes mit den Achsen x, y und z.
Die Koordinaten $\underline{r}_n^e$ sollen die Gleichgewichtslage und die $\underline{d}_n$ die Verschiebung der einzelnen Atome unter dem Einfluß der Schwingung im molekülfesten Koordinatensystem beschreiben.
Für die Koordinaten gilt:

$$\underline{a}_n = \underline{R} + T^{-1} \, (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n) \qquad (10)$$

Abbildung 2
raum- und molekülfestes Koordinatensystem



Der Punkt S in Abbildung 2 ist der Ursprung des molekülfesten Koordinatensystems. Der zugehörige Ortsvektor im raumfesten Koordinatensystem ist $\underline{R}$.
$\underline{T}$ ist die Matrix der Richtungskosinus und verknüpft das raumfeste mit dem molekülfesten Koordinatensystem über die drei Eulerwinkel χ, θ und φ.

$$T = \begin{bmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$T^{+} = T^{-1} \qquad (^{+}\text{: transponiert}) \tag{11}$$

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ . \\ . \\ . \end{bmatrix} = \underline{T} \begin{bmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \\ . \\ . \\ . \end{bmatrix} \tag{12}$$

Gleichung (10) zeigt, daß zwar die Koordinaten $\underline{a}_n$ 3N Freiheitsgrade besitzen, nicht aber die Verschiebungskoordinaten $\underline{d}_n$, da in $\underline{R}$ und $\underline{T}^{-1}$ implizit je drei Freiheitsgrade enthalten sind. Die sechs zusätzlichen Bedingungen, die zur Beschreibung des Systems notwendig sind, sind die Eckart-Bedingungen, die in Vektorschreibweise lauten:

$$\sum_n m_n \underline{d}_n = 0 \tag{13}$$

$$\sum_n m_n \underline{r}_n^e \times \underline{d}_n = 0 \tag{14}$$

Diese Eckart-Bedingungen verbieten, die $\underline{d}_n$ so zu wählen, daß

daraus eine Translation (13) oder eine Rotation (14) des Gesamtmoleküls wird.
Der Ursprung S des molekülfesten Koordinatensystems muß nun außerdem der Molekülschwerpunkt sein: Nur dann läßt sich die kinetische Gesamtenergie ohne gemischte Terme in Translations- und Rotations-Schwingungsanteil aufspalten. +)
Noch eine weitere Aussage ist in der Eckart-Bedingung (13) implizit enthalten:
Der Schwerpunkt darf sich auch unter dem Einfluß der Schwingung nicht ändern.
Aus Gleichung (10) wird nun die zeitliche Ableitung gebildet:

$$\dot{\underline{p}}_n = \dot{\underline{R}} + \dot{\underline{T}}^{-1} (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n) + \underline{T}^{-1} \dot{\underline{d}}_n \qquad (19)$$

und in den Ausdruck für die klassische Energie (9) eingesetzt.
+) Für die kinetische Energie gilt:

$$T = \frac{1}{2} \sum_n m_n (\dot{\underline{R}} + \dot{\underline{r}}_n) (\dot{\underline{R}} + \dot{\underline{r}}_n)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_n m_n (\underline{v} + \underline{v}_n) (\underline{v} + \underline{v}_n)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_n m_n v^2 + \frac{1}{2} \sum_n m_n v_n^2 + \underline{v} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_n m_n \underline{r}_n \right) \qquad (15)$$

Mit der Definition des Schwerpunktes und der Eckart-Bedingung (13) gilt:

$$\sum_n m_n \underline{r}_n^e = 0 \qquad (16)$$

$$\sum_n m_n (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n) = 0 = \sum_n m_n \underline{r}_n \qquad (17)$$

Damit wird der letzte Term in Gleichung (15) zu null und es bleibt übrig:

$$T = \frac{1}{2} \sum_n m_n v^2 + \frac{1}{2} \sum_n m_n v_n^2 \qquad (18)$$

Der erste Term entspricht dem Translationsanteil, der zweite dem Anteil der Rotation und der Schwingung, da

$$\underline{r}_n = \underline{r}_n^e + \underline{d}_n.$$

Von den daraus entstehenden 9 Termen können sechs im kräftefreien Raum vernachlässigt werden, da der Impuls dann eine Erhaltungsgröße ist.
Es bleiben nur die folgenden Terme übrig:

$$T_{ges.} = \frac{1}{2} \sum_n m_n \left[\underline{\dot{T}}^{-1} \dot{\underline{d}}_n\right]\left[\underline{\dot{T}}^{-1} \dot{\underline{d}}_n\right] \tag{20}$$

$$+ \sum_n m_n \left[\underline{\dot{T}}^{-1} (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n)\right]\left[\underline{\dot{T}}^{-1} \dot{\underline{d}}_n\right] \tag{21}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_n m_n \left[\underline{\dot{T}}^{-1} (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n)\right]\left[\underline{\dot{T}}^{-1} (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n)\right] \tag{22}$$

Der Term (20) kann weiter vereinfacht werden. Das Skalarprodukt zweier Vektoren ist von einer Orientierung im Raum unabhängig.

$$\frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\underline{d}}_n \dot{\underline{d}}_n = T_{vib} \tag{20a}$$

Dieses Glied gibt also die Größe der kinetischen Energie an, die mit der Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslage verknüpft ist.
Auch der Term (21) kann umgeschrieben werden:

$$\sum_n m_n (\underline{T}\dot{\underline{T}}^{-1})_{\alpha,\beta} (\underline{r}_n^e + \underline{d}_n)_\beta \underline{d}_{n\alpha} \tag{21a}$$

$$\text{mit } \underline{T}\dot{\underline{T}}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \tag{23a}$$

wo ω_x, ω_y, ω_z die Winkelgeschwindigkeiten um die molekülfesten Achsen x,y,z bedeuten.
Mit dem Levi-Chivita-Symbol $e_{\alpha\beta\gamma} = 1$, $e_{\alpha\gamma\beta} = -1$, $e_{\alpha\beta\beta} = 0$ und $(\alpha,\beta,\gamma) = (x,y,z)_{cycl.}$ läßt sich der Ausdruck (23a) einfacher formulieren:

$$(\underline{T}\dot{\underline{T}}^{-1})_{\beta,\gamma} = -e_{\alpha\beta\gamma}\, \omega_\alpha \tag{23b}$$

Mit diesem Ergebnis erhalten wir aus (21a) einen Term, der zugleich die Ableitung der Schwingung nach der Zeit, $\dot{\underline{d}}_n$, und die Winkelgeschwindigkeit des Moleküls enthält. Dies ist der Rotations-Schwingungswechselwirkungsterm oder die Coriolis-kopplung.
Einsetzen von (23) in (21a) und Anwendung der Eckart-Bedingungen (13) und (14) liefert:

$$T_{vibrot} = \sum_n m_n \omega_\alpha e_{\alpha\beta\gamma} d_{n\beta} \dot{d}_{n\gamma} \tag{24}$$

(Terme mit $(\underline{r}_n^e \times \underline{d}_n)$ verschwinden wegen der Eckart-Bedingung (14).)

Unter der Voraussetzung, daß

$$\underline{r}_n = \underline{r}_n^e + \underline{d}_n \tag{25}$$

und der Verwendung von (23) kann schließlich der dritte Term (22) vereinfacht werden.
Es erscheinen hier nur noch die Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\chi}$, $\dot{\theta}$ und $\dot{\varphi}$; deswegen gibt dieser Ausdruck nun den Betrag der reinen Rotationsenergie T_{rot} an:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_n m_n e_{\varepsilon\alpha\gamma} e_{\varepsilon\beta\delta} \omega_\alpha \omega_\beta r_{n\gamma} r_{n\delta} \tag{26}$$

Setzen wir für den $\underline{\omega}$-unabhängigen Anteil

$$\begin{aligned} \underline{I}_{\alpha,\beta} &= \sum_n m_n e_{\varepsilon\alpha\gamma} e_{\varepsilon\beta\delta} r_{n\gamma} r_{n\delta} \\ &= \sum_n m_n (\delta_{\alpha\beta} r_{n\gamma} r_{n\gamma} - r_{n\alpha} r_{n\beta}) \end{aligned} \tag{27}$$

und schreiben den $\underline{I}_{\alpha,\beta}$-Tensor aus, so erhalten wir Ausdrücke für sämtliche Elemente des Molekülträgheitstensors $\underline{I}$:

$$
\begin{aligned}
I_{xx} &= \sum_n m_n \left[r_{ny}^2 + r_{nz}^2 \right] \\
I_{yy} &= \sum_n m_n \left[r_{nx}^2 + r_{nz}^2 \right] \\
I_{zz} &= \sum_n m_n \left[r_{nx}^2 + r_{ny}^2 \right] \\
I_{xy} &= - \sum_n m_n \, r_{nx} \, r_{ny} \\
I_{yz} &= - \sum_n m_n \, r_{ny} \, r_{nz} \\
I_{zx} &= - \sum_n m_n \, r_{nz} \, r_{nx}
\end{aligned}
\qquad (28)
$$

Aus (26) folgt außerdem mit Hilfe von (27):

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_{\alpha\beta} \, \omega_\alpha \, \omega_\beta \qquad (29)$$

oder in der ausgeschriebenen Form:

$$
\begin{aligned}
T_{rot} = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2 \qquad (30) \\
+ I_{xy} \omega_x \omega_y + I_{yz} \omega_y \omega_z + I_{zx} \omega_z \omega_x
\end{aligned}
$$

Dabei sind die Größen $I_{\alpha\beta}$ die Elemente des augenblicklichen Trägheitstensors. Sie sind Funktionen der Verschiebungsvektoren $\underline{d}_n$ und deshalb zeitlich nicht konstant.

Bei der Einführung der Eckart-Bedingungen wurde bereits eine Einschränkung hinsichtlich der Wahl der Koordinatensysteme gemacht:
Während das raumfeste kartesische Koordinatensystem weiterhin willkürlich gewählt werden kann, muß das molekülfeste seinen Ursprung im Molekülschwerpunkt besitzen.
Dies war eine Folgerung aus der Eckart-Bedingung (13).
Nun ist es außerdem immer möglich, drei senkrecht aufeinanderstehende (reelle) Achsen zu finden, so daß die gemischten

Glieder in (28) zu null werden.
Mögliche Rechenverfahren sind das Lösen der Säkulargleichung $(\underline{I} - \lambda \underline{E}) = 0$ oder Diagonalisieren des Trägheitstensors. Die so gefundenen Achsen a, b, c werden als Hauptachsen und die zugehörigen Trägheitsmomente als Hauptträgheitsmomente (Konvention: $I_a \leq I_b \leq I_c$) bezeichnet. Mit ihrer Verwendung wird der Ausdruck (29)bzw. (30) für den reinen Rotationsanteil besonders einfach:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_a^2}{I_a} + \frac{P_b^2}{I_b} + \frac{P_c^2}{I_c} \right) \qquad (31)$$

wo die P_i die Drehimpulse um die indizierte Achse darstellen. Durch den Übergang auf die quantenmechanische Betrachtungsweise ergibt sich für den Hamiltonoperator der reinen Rotationsenergie:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{P}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{I_c} \right) \qquad (32)$$

4. Das halbstarre Molekülmodell

a) Hamiltonoperator

Die Gesamtenergie eines rotierenden und schwingenden Moleküls wurde in dem vorhergehenden Kapitel abgeleitet.
Aus (20a), (24) und (29) erhält man:

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= \frac{1}{2} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_n m_n \omega_\alpha e_{\alpha\beta\gamma} d_{n\beta} \dot{d}_{n\gamma} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{d}_{n\alpha} \dot{d}_{n\alpha} + V \end{aligned} \qquad (33)$$

Bereits der erste Term von (33), der den Hamiltonoperator (32) für die reine Rotation liefert, ist für die Beschreibung der Mikrowellenspektren eine gute Näherung. Für eine exakte Berechnung der Rotationsenergieniveaus reicht er jedoch wegen der überaus großen Genauigkeit der Mikro wellenspektroskopie

noch nicht aus.
Andererseits ist es nicht notwendig, den Beitrag der Schwingung bei der Berechnung der Energieeigenwerte zu berücksichtigen, denn es interessiert in diesem Zusammenhang nur die Strukturveränderung des Moleküls unter dem Einfluß der Rotation.

Diese Voraussetzungen führen zu dem sogenannten "halbstarren Molekülmodell". Die Abweichung vom starren Modell wird mit Hilfe der Störungsrechnung behandelt.
Der entsprechende Hamiltonoperator wurde zuerst von Wilson und Howard [5] aufgestellt, dann von Darling und Dennison [6] modifiziert und schließlich von Watson [7] wesentlich vereinfacht.
In der Literatur findet man dafür meist den folgenden Ausdruck[8][9][10]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu^{e}_{\alpha\beta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \mathcal{J}_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta \hat{P}_\gamma \hat{P}_\delta \quad (34)$$

$$\text{mit } \mathcal{J}_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mu^{(i)}_{\alpha\beta} (f^{-1})_{ij} \mu^{(j)}_{\gamma\delta} \quad (35)$$

Dabei bedeuten die $\hat{P}_i$ die Drehimpulsoperatoren, $\mu_{\alpha\beta}$ Elemente des inversen Trägheitstensors, $\mu^{(i)}_{\alpha\beta}$ deren Ableitung nach den (3N-6) inneren Verschiebungskoordinaten $\underline{d}_i = \underline{r}_i - \underline{r}^e_i$ und die f_{ij} Elemente der harmonischen Kraftkonstantenmatrix.
Die Indices i und j entsprechen der Nummer der verschiedenen inneren Koordinaten und $\alpha\beta\gamma\delta$ nehmen die Werte x,y,z des molekülfesten Koordinatensystems an.
Der erste Term von (34) ist die Energie des starren Rotators, der zweite die Energie der Zentrifugalverzerrung.

b) Berechnung der τ-Konstanten mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse

Die Zentrifugalverzerrungskonstanten sind auf zwei verschiedene Arten zugänglich:
1) durch eine Normalkoordinatenanalyse des Moleküls, die die Elemente f_{ij} der Kraftkonstantenmatrix liefert, und
2) durch Zentrifugalverzerrungsanalyse des Rotationsspektrums.

Nach der von K i v e l s o n und W i l s o n [11] vorgeschlagenen Methode sind die τ-Konstanten einfach zu berechnen:
In Matrixschreibweise ist $\underline{\mu}\,\underline{I} = \underline{E}$, da $\underline{\mu} = \underline{I}^{-1}$.

$$\frac{\partial \underline{\mu}}{\partial d_i}\,\underline{I} + \underline{\mu}\,\frac{\partial \underline{I}}{\partial d_i} = 0 \qquad (36)$$

$$\frac{\partial \underline{\mu}}{\partial d_i} = -\underline{\mu}\,\frac{\partial \underline{I}}{\partial d_i}\,\underline{\mu} \qquad (37)$$

Das molekülfeste Koordinatensystem wird durch die Hauptachsen gebildet. Der Trägheitstensor der Gleichgewichtskonfiguration ist diagonal mit den Elementen I^e_{xx}, I^e_{yy}, I^e_{zz}. Für die Gleichung (37) ergibt sich dann, da $\mu^{(e)}_{\alpha\alpha} = 1/I^e_{\alpha\alpha}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial d_i}\right)_e = -\frac{\left[J^{(i)}_{\alpha\beta}\right]_e}{I^e_{\alpha\alpha}\,I^e_{\beta\beta}} \qquad (38)$$

$$\text{mit} \quad J^{(i)}_{\alpha\beta} = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial d_i} \qquad (39)$$

Gleichung (39) wird in (35) eingesetzt. Für die Zentrifugalverzerrungskonstanten erhält man: (40)

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2}\,(I^e_{\alpha\alpha} I^e_{\beta\beta} I^e_{\gamma\gamma} I^e_{\delta\delta})^{-1} \sum_{ij} \left[J^{(i)}_{\alpha\beta}\right]_e (f^{-1})_{ij} \left[J^{(i)}_{\gamma\delta}\right]_e$$

c) Berechnung der γ-Konstanten durch Zentrifugalverzerrungsanalyse

Der Hamiltonoperator (34) kann folgendermaßen formuliert werden [5]:

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{rot} + \hat{H}'_{zv} \tag{41}$$

mit $$\hat{H}'_{rot} = A'\hat{P}_z^2 + B'\hat{P}_x^2 + C'\hat{P}_y^2 \tag{42}$$

und $$H'_{zv} = \frac{\hbar^4}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta \hat{P}_\gamma \hat{P}_\delta \tag{43}$$

Die Rotationskonstanten A', B', C' sind den inversen Trägheitsmomenten proportional:

$$A' = \frac{\hbar^2}{2I'_z} \quad \text{usw.} \quad \text{(für den gestreckten Kreisel)}$$

In geschlossener Form kann dieser Hamiltonoperator für asymmetrische Rotatoren nicht berechnet werden.
Jedoch läßt sich in guter Näherung die Störungsrechnung erster Ordnung anwenden.
Der Störoperator $\hat{H}'_{zv}$ wird über die Wellenfunktion des Operators $\hat{H}'_{rot}$ (d. h. über die Wellenfunktionen des asymmetrischen starren Kreisels) gemittelt.

$$E_{zv} = \langle \hat{H}'_{zv} \rangle = (J,K,M|\hat{H}'_{zv}|J,K,M) \tag{44}$$

Von den 81 τ-Konstanten in (35) tragen nicht alle zur Gesamtenergie bei.
Durch Symmetriebetrachtungen können alle bis auf 21 eliminiert werden. Auch von diesen sind in orthorhombischen Systemen nur 9 voneinander verschieden.
Unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen und Anwendung einer Van-Vleck-Transformation bleiben noch 6 τ-Konstanten übrig, von denen wegen schlechter Konditionierung des Gleichungssystems nach Watson [12] nur 5 aus den Rotationsspektren gewonnen werden können.
Bei diesem Vorgehen verlieren allerdings die Rotationskonstanten A, B, C ihre Bedeutung als Konstanten der Gleichgewichtsstruktur und werden - wenn auch nur schwach - von der

Zentrifugalverzerrung abhängig.
Die Energieniveaus des halbstarren asymmetrischen Kreisels lassen sich nun durch die Watson-Formel berechnen: [16]

$$E = E_o - J^2(J+1)^2\Delta J - J(J+1)\langle\hat{P}_z^2\rangle\Delta_{JK} - \langle\hat{P}_z^4\rangle\Delta_K$$
$$- 2\,\delta_J\,J(J+1)\left[\langle\hat{P}_x^2\rangle - \langle\hat{P}_y^2\rangle\right] \qquad (45)$$
$$+ 2\,\delta_K\left[\langle\hat{P}_z^2\rangle\left(\langle\hat{P}_x^2\rangle - \langle\hat{P}_y^2\rangle\right) + (1\pm\varkappa)(\varkappa\mp 3)G\right.$$

Dabei bedeuten:

$\langle\hat{P}_\alpha\rangle$ Erwartungswert in der Basis des starren Kreisels
$\hat{P}_\alpha$ Drehimpulsoperator um die Achse
$G = \langle\hat{P}_b^4\rangle - \langle\hat{P}_b^2\rangle^2$
Δ, δ Linearkombinationen der τ-Konstanten, Watson'sche Zentrifugalverzerrungsparameter

In der Rechnung werden die effektiven Rotationskonstanten verwendet, die mit den ungestörten folgendermaßen zusammenhängen:

$$E_o = \tilde{A}\langle\hat{P}_a^2\rangle + \tilde{B}\langle\hat{P}_b^2\rangle + \tilde{C}\langle\hat{P}_c^2\rangle$$

$$\tilde{A} = A + 16\,R_6$$
$$\tilde{B} = B + 8\,R_6\,(1+\sigma)$$
$$\tilde{C} = C - 8\,R_6\,(1-\sigma)$$

$$\sigma = \frac{2A - (B+C)}{(B-C)}$$

$$R_6 = \frac{1}{64}\left(\tau'_{bbbb} + \tau'_{cccc} - 2\tau'_{bbcc}\right)$$

5. Berechnung der Rotationsübergangsfrequenzen durch Reihenansatz für die reduzierte Energie

Modellrechnungen ergeben für 1-Chlorbutin-1, daß die Gestalt des Trägheitsellipsoides nur geringfügig von der eines gestreckten symmetrischen Kreisels abweicht.
Für den Ray'schen Asymmetrieparameter wird ein Wert von

$$\varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \approx -0.994$$

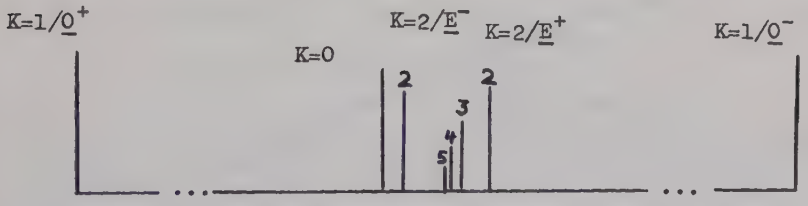
erwartet.
Da deshalb die Außerdiagonalelemente der Energiematrix klein sind, können die Rotationsübergangsfrequenzen in guter Näherung auch ohne die aufwendige Matrizendiagonalisierung erhalten werden.
Die Koeffizienten dieser Reihenentwicklung, die C_i-Konstanten, sind für verschiedene Linientypen tabelliert worden. (10)
Daraus lassen sich auf einfache Weise die Linienfrequenzen eines fast symmetrischen Kreisels berechnen.
Jedoch konnten weder diese Tabellen noch die üblichen Computerprogramme (siehe Anhang) zur Lösung der Probleme bei der Zuordnung der Linien beitragen.
Die einen führten nicht zu einem tieferen Verständnis des Spektrums und die andern versagten meist aus numerischen Gründen.

In dieser Arbeit werden die C_i-Konstanten nun nicht wie üblich dazu verwendet, die Energien des Rotators zu tabellieren, sondern um arithmetische Ausdrücke für die Übergangsfrequenzen abzuleiten.
Dies erscheint auf den ersten Blick schwierig, da bei anwachsendem i die Formeln für diese Koeffizienten rasch umfangreich werden.
Würde man die Rotationskonstanten A, B, C als Parameter beibehalten, wären die Ausdrücke für die Linienfrequenzen in der Tat äußerst umständlich anzuwenden.

Deshalb werden im folgenden Abschnitt neue Parameter eingeführt, die die Rechnung wesentlich vereinfachen.
Die Rotationskonstante A kommt explizit nicht mehr vor. Sie hat nur einen geringen Einfluß auf das Spektrum. Andererseits ist sie in einer Zentrifugalverzerrungsanalyse nur mit einem sehr großen Fehler zu erhalten.
Aus Gründen der Rechenvereinfachung werden auch die Rotationskonstanten B und C nicht als Parameter verwendet, sondern ihre Linearkombinationen.

Das Spektrum des fast symmetrischen Kreisels ist charakeristisch: Während im symmetrischen Grenzfall Linien mit gleicher K-Quantenzahl doppelt entartet sind, wird die Entartung umso stärker aufgehoben, je mehr sich der Asymmetrieparameter κ von -1 (bzw. b_p von 0) entfernt.
Am weitesten werden die Linien mit K = 1 aufgespalten, geringer ist die Aufspaltung für Linien mit K = 2, während sie bei K $\geq$ 3 nicht mehr oder nur noch schwach zu beobachten ist.

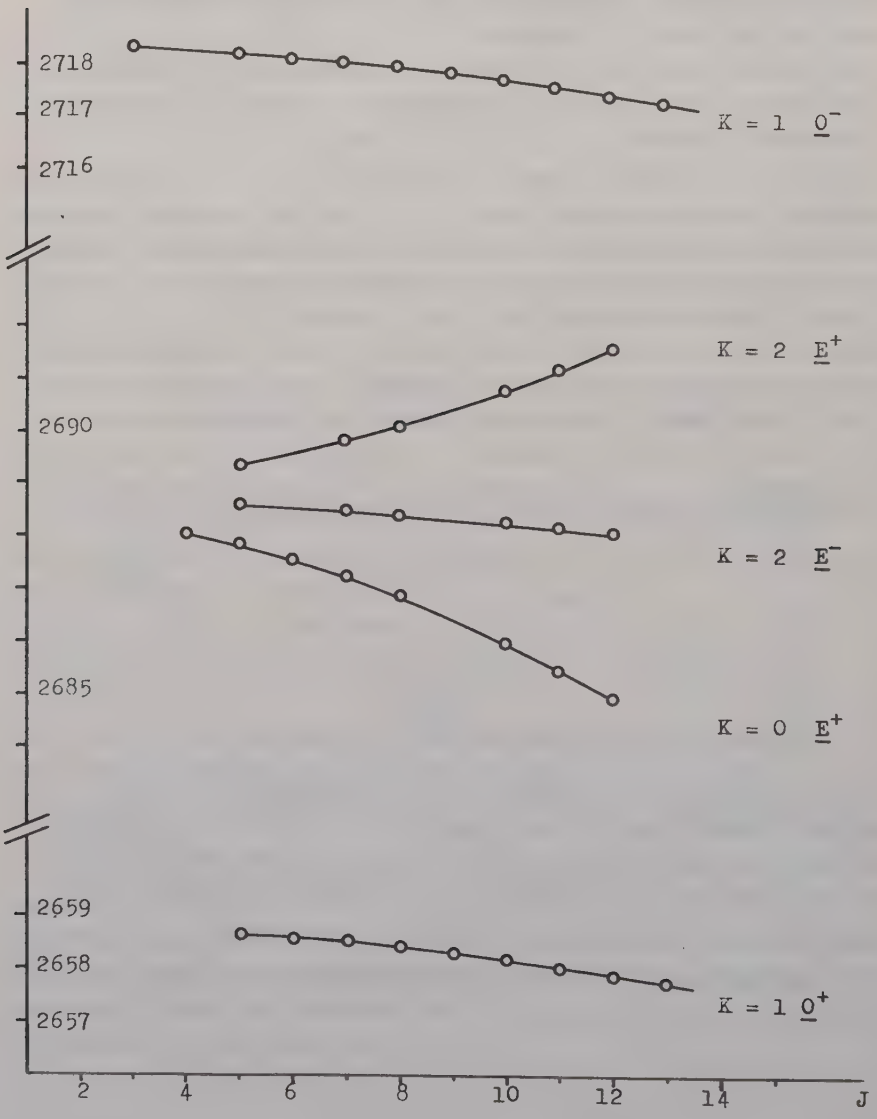
Abbildung 3
J-Übergang im Spektrum eines fast symmetrischen Kreisels ($\kappa \approx -1$).



Mit den abgeleiteten Formeln für die Übergangsfrequenzen können nunmehr leicht Beziehungen für die Frequenzunterschiede zwischen Linien verschiedenen Typs gefunden werden, die für die Zuordnung des Spektrums von größter Wichtigkeit sind.

Dividiert man die Übergangsfrequenzen durch (J+1), so lassen sie sich sehr übersichtlich graphisch darstellen (Abbildung 4).

Abbildung 4
Spektrum des fast symmetrischen gestreckten Kreisels.
Die durch (J+1) dividierte Übergangsfrequenz wird gegen J aufgetragen.



In diesem Zusammenhang ist es günstiger, den Hamiltonoperator nicht, wie üblich, nach R a y [8] zu formulieren, sondern die Schreibweise nach W a n g [13] zu verwenden.

$$\hat{H} = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2 \tag{46}$$

$$= \frac{1}{2}(B + C)\,\hat{P}^2 + \left[A - \frac{1}{2}(B + C)\right]\hat{H}(b_p) \tag{47}$$

mit $$\hat{H}(b_p) = \hat{P}_a^2 + b_p(\hat{P}_c^2 - \hat{P}_b^2) \tag{48}$$

und $$\hat{P}^2 = \hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2 + \hat{P}_c^2$$

Dabei ist die a-Achse Vorzugsachse. Der Wang'sche Asymmetrieparameter ist definiert als:

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C} = \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 3}\ ;\ \left[-1 \leqslant b_p \leqslant 0\right] \tag{49}$$

Die Operatoreigenwerte sind:

$$(J,K,M|\hat{P}^2|J,K,M) = J(J + 1) \tag{50}$$

$$(J,K,M|\hat{H}(b_p)|J,K,M) = K^2 \tag{51}$$

$$(J,K,M|\hat{H}(b_p)|J,K\pm2,M) = b_p\sqrt{f(J,K \pm 1)} \tag{52}$$

$$\text{mit } f(J,K \pm 1) = \frac{1}{4}\left[J(J+1)-K(K\pm1)\right]\cdot \left[J(J+1)-(K\pm1)(K\pm2)\right] \tag{53}$$

Auch der Operator der reduzierten Energie kann der Wang-Transformation unterworfen werden, wobei $\underline{E}^{\pm}$- und $\underline{O}^{\pm}$-Untermatrizen entstehen. Der einzige Unterschied gegenüber der üblichen Methode besteht darin, daß nun alle Elemente der Energiematrix nach (51) und (52) berechnet werden.
Aus (47) ergeben sich die Energieeigenwerte:

$$E = \frac{1}{2}(B + C)(J + 1)J + \left[A - \frac{1}{2}(B + C)\right]W_{J\tau}(b_p) \tag{54}$$

Die reduzierte Energie $W_{J\tau}(b_p)$ kann in eine Reihe entwickelt werden:

$$W_{J\tau}(b_p) = K_{-1}^2 + C_1 b_p + C_2 b_p^2 + C_3 b_p^3 + \ldots \qquad (55)$$

Die Koeffizienten werden wegen der geringen Abweichung des Rotators vom symmetrischen Grenzfall durch eine Störungsrechnung zugänglich, wobei der Term in b_p^n von $\hat{H}(b_p)$ als Störoperator n-ter Ordnung behandelt wird.
Die Basisfunktionen sind die Wang'schen Linearkombinationen der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels.

Tabelle 1
Koeffizienten C_i für fast symmetrische Kreisel

$C_1 = \pm \frac{J(J+1)}{2}$	$K = 1$ ($\underline{O}^{\pm}$)
$C_1 = 0$	$K \neq 1$
$C_2 = \frac{f(J,K-1)}{4(K-1)} - \frac{f(J,K+1)}{4(K+1)}$	
$C_3 = \pm \frac{J(J+1)\cdot f(J,2)}{128}$	$K = 1$ ($\underline{O}^{\mp}$), $K = 3$ ($\underline{O}^{\pm}$)
$C_3 = 0$	$K \neq 1$, $K \neq 3$

($\underline{O}^{\pm}$: Wang'sche Untermatrizen; die Vorzeichen der Konstanten C_i gelten entsprechend)

Bei der Berechnung der C_i-Konstanten sind allerdings einige Ausnahmen zu berücksichtigen [14]:

$f(J,1) = \frac{1}{2} J(J+1) \cdot \left[J(J+1) - 2\right]$

$f(J,1) = 0$ wenn C_2 oder C_4 für Energieniveaus der Untermatrix $\underline{E}^-$ berechnet werden

$f(J,0) = 0$

$f(J,-1) = 0$

Zusätzlich zu diesen in der Literatur angegebenen Ausnahmen müssen jedoch noch weitere berücksichtigt werden:

$$f(J,2) = \frac{1}{2}\left[J(J+1) - 2\right]\left[J(J+1) - 6\right]$$

bei der Berechnung von C_3 für K = 1
(siehe auch S. 27)

$$\frac{f(J,K-1)}{4(K-1)} = 0$$

bei der Berechnung von C_2 für K = 1.

Mit den Auswahlregeln für den R-Zweig von a-Übergängen

$$J \longrightarrow (J+1)$$
$$K_{-1} \longrightarrow K_{-1}$$
$$K_{+1} \longrightarrow (K_{+1} + 1)$$

(andere Übergänge konnten im Spektrum von 1-Chlorbutin-1 nicht beobachtet werden) wird Gleichung (54) zu:

$$\nu_{starr} = E_{(J+1)} - E_J$$
$$= (B+C)(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right] \Delta W_{J\tau}(b_p) \qquad (56)$$

$$\text{wo } \Delta W_{J\tau}(b_p) = \left[K_{-1}^2 + C_1^{(J+1)} b_p + C_2^{(J+1)} b_p^2 + C_3^{(J+1)} b_p^3 + \ldots\right]$$
$$- \left[K_{-1}^2 + C_1^{(J)} b_p + C_2^{(J)} b_p^2 + C_3^{(J)} b_p^3 + \ldots\right]$$

Eine Abschätzung zeigt, daß C_4-Konstanten bei $b_p \approx 1.3 \cdot 10^{-3}$ nur noch innerhalb der Meßfehlergrenzen zur Frequenz einer Linie beitragen.
Dagegen müssen die C_3-Konstanten berücksichtigt werden; ihr Beitrag wird bei J = 12 etwa 450 kHz.
Unter diesen Voraussetzungen kann die Reihenentwicklung nach dem 4. Term abgebrochen werden. Für die Differenzen der reduzierten Energie ergeben sich die in Tabelle 2 angegebenen Werte.
Diese Ausdrücke können in Gleichung (56) eingesetzt werden. Dabei wird der unangenehme Faktor $[A - (1/2)(B+C)]$ entfernt, indem man mit b_p^2 multipliziert und anschließend substituiert.

Tabelle 2
Differenzen der reduzierten Energie

$$\Delta W_{J\tau}(b_p) = W_{(J+1)\tau}(b_p) - W_{(J)\tau}(b_p)$$

$$= \left[K_{-1}^2 + C_1^{(J+1)} b_p + C_2^{(J+1)} b_p^2 + C_3^{(J+1)} b_p^3\right]$$

$$- \left[K_{-1}^2 + C_1^{(J)} b_p + C_2^{(J)} b_p^2 + C_3^{(J)} b_p^3\right]$$

	Wang-Untermatrix	arithmetischer Ausdruck
K = 0	$\underline{E}^+$	$= -\frac{1}{2} J(J+1)(J+2) b_p^2$
K = 2	$\underline{E}^-$	$= -\frac{1}{12} (J+1)(J^2+2J-8) b_p^2$
K = 2	$\underline{E}^+$	$= +\frac{1}{12} (J+1)(5J^2+10J+8) b_p^2$
K = 1	$\underline{O}^-$	$= -b_p (J+1)\left\{\left[1+\frac{1}{8} b_p (J^2+2J-3)\right] - Z\right\}$
K = 1	$\underline{O}^+$	$= +b_p (J+1)\left\{\left[1-\frac{1}{8} b_p (J^2+2J-3)\right] - Z\right\}$
	mit Z	$= \frac{3}{64} J(J+2)(J+3)(J-1) b_p^2$

Der neue Parameter m wird deshalb definiert als:

$$m = b_p^2 \cdot \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right]$$

$$= \frac{\left[-(B-C)\right]^2}{4\left[A-(1/2)(B+C)\right]^2} \cdot \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right] \qquad (57)$$

$$= \frac{(B-C)^2}{4\left[A-(1/2)(B+C)\right]}$$

Anstelle der Parameter A, B, C treten nun die neuen Konstanten (B+C), m, (B-C), wodurch sich für die Rechnung bedeutende numerische Vorteile ergeben:
Da sämtliche Linien mit niedriger J-Quantenzahl von der Rotationskonstante A fast unabhängig sind, können die üblichen Computerprogramme zur Berechnung der Rotationskonstanten aus

gemessenen Linien (siehe Anhang) im allgemeinen nicht verwendet werden.
Versucht man, einen Satz von Linien anzupassen, der nicht mindestens je eine Absorptionsfrequenz mit K = 1 ($\underline{0}^+$) und K = 1 ($\underline{0}^-$) enthält, so sind die Rotationskonstanten wegen ($\partial\upsilon/\partial A$) $\approx$ 0 mit außergewöhnlich hohen Fehlern behaftet. Gelingt die Anpassung jedoch, so ist selbst bei größerer Linienanzahl nicht sicher, ob in allen Fällen die richtige Zuordnung zugrundegelegt wurde, da auch eindeutig "falsche" Übergänge, z. B. angeregte Schwingungen in der Nähe der erwarteten Absorptionsfrequenz, mit angepaßt werden.
Der Fehler wird fast völlig auf die Konstante A übertragen, die damit einen - auch unter Berücksichtigung des hohen Fehlers - falschen Wert erhält. Eine gewisse Kontrolle bietet jedoch der Vergleich zwischen dem Modell- und dem errechneten Trägheitsdefekt.
Die neue Konstante m ist auf einfache Weise mit dem Asymmetrieparameter b_p verknüpft:

$$-m = \frac{1}{2} b_p (B - C) \qquad (58)$$

$$b_p = \frac{-2m}{(B - C)}$$

Die Substitutionen (51) und (58) werden in die Grundgleichung (56) eingesetzt. Die auf diese Weise berechneten Ausdrücke für die Rotationsübergangsfrequenzen sind - im Vergleich zu ihrer rechenintensiven Ableitung - sehr einfach. Sie sind bei der Frequenzberechnung und Zuordnung der Linien äußerst wertvoll und den veröffentlichen Tabellen [10] in jedem Fall vorzuziehen.

$$K=1\ (\underline{O}^-)\quad \frac{\nu_{starr}}{(J+1)} = (B+C) - \frac{1}{8}\,m\,(J+3)(J-1) - \left[\frac{3}{64}\,J(J+2)(J+3)(J-1)\,\frac{m^2}{(B-C)} - \frac{(B-C)}{2}\right] \tag{59}$$

$$K=1\ (\underline{O}^+)\quad \frac{\nu_{starr}}{(J+1)} = (B+C) - \frac{1}{8}\,m\,(J+3)(J-1) + \left[\frac{3}{64}\,J(J+2)(J+3)(J-1)\,\frac{m^2}{(B-C)} - \frac{(B-C)}{2}\right] \tag{60}$$

$$K=0\ (\underline{E}^+)\quad \frac{\nu_{starr}}{(J+1)} = (B+C) - \frac{1}{8}\,m\,J(J+2) \tag{61}$$

$$K=2\ (\underline{E}^-)\quad \frac{\nu_{starr}}{(J+1)} = (B+C) - \frac{1}{12}\,m\,(J^2 + 2J - 8) \tag{62}$$

$$K=2\ (\underline{E}^+)\quad \frac{\nu_{starr}}{(J+1)} = (B+C) + \frac{1}{12}\,m\,(5J^2 + 10J + 8) \tag{63}$$

Von großem Nutzen sind auch die Linearkombinationen von (59) bis (63):

$$K=1\quad \frac{(\nu_{O^-} + \nu_{O^+})_{starr}}{(J+1)} = 2(B+C) - \frac{1}{4}\,m\,(J^2+2J-3) \tag{64}$$

$$K=1\quad \frac{(\nu_{O^-} - \nu_{O^+})_{starr}}{(J+1)} = (B-C) - \frac{3}{32}\cdot\frac{m^2}{(B-C)}\,J(J+2)(J+3)(J-1) \tag{65}$$

$$K=2\quad \frac{(\nu_{E^+} + \nu_{E^-})_{starr}}{(J+1)} = 2(B+C) + \frac{1}{3}\,m\,(J^2+2J+4) \tag{66}$$

$$K=2\quad \frac{(\nu_{E^+} - \nu_{E^-})_{starr}}{(J+1)} = \frac{1}{2}\,m\,J(J+2) \tag{67}$$

Und schließlich unter Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung (Abschnitt 5b):

$$\frac{(\nu_{0^-} + \nu_{0^+})^{K=1}_{zv}}{(J+1)} - \frac{2\,(\nu_{E^+})^{K=0}_{zv}}{(J+1)} = \frac{3}{4}\,m\,(J+1)^2 - 4D_{JK} \quad (68)$$

Die Gleichungen (65) und (67) sind insbesondere für die Zuordnung des Spektrums von Bedeutung:

Gleichung (67) ermöglicht auf eine sehr einfache Art die Berechnung der Konstanten m.

Gleichung (65) besagt, daß der Frequenzunterschied zwischen der frequenzhöheren ($\underline{Q}^-$) und der frequenzniedrigeren ($\underline{Q}^+$) Linie mit K=1 derselben J-Quantenzahl, dividiert durch (J+1), in 2. Näherung (Verwendung der Konstanten C_1 und C_2) gerade (B-C) entspricht [+].

Diese Bedingung ist im Spektrum von 1-Chlorbutin-1 bei niedrigen J-Quantenzahlen gut erfüllt.

Bei höheren J-Werten bleibt $(B-C)_{ber.}$ dagegen nicht mehr konstant.

Im Diagramm $(\nu_{0^-} - \nu_{0^+})/(J+1)$ gegen (B-C) (Abbildung 5) geht die Parallele zur Abszisse allmählich in eine nach unten gekrümmte Kurve über.

Diese Abweichung von der Linearität wird durch die 3. Näherung (Verwendung der Konstanten C_1, C_2, C_3) erklärt.

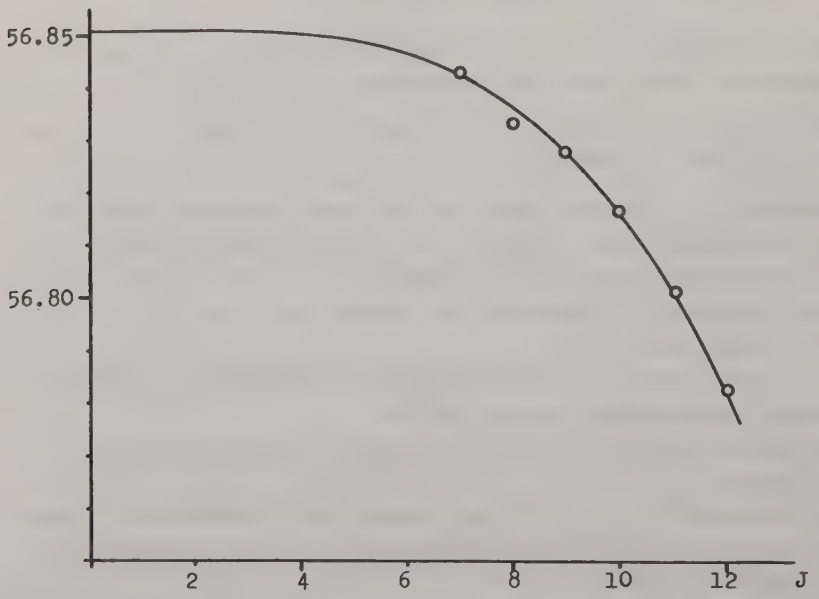
Es zeigt sich dabei allerdings, daß diese Abweichung gerade doppelt so groß ist, wie nach der Rechnung mit Literaturwerten von C_3 zu erwarten wäre.

Die richtige Kurvenform ergibt sich, wenn man für f(J,2) (in Analogie zu f(J,1)) Gleichung (53) mit dem Faktor 2 multipliziert, wie es in Tabelle 2 geschehen ist.

Diese Bedingung wurde im Rahmen dieser Arbeit an weiteren Spektren fast symmetrischer gestreckter Kreisel [15] überprüft und bestätigt gefunden.

[+] Diese Aussage gilt auch, wenn Zentrifugalverzerrung berücksichtigt werden muß. Bei der geringen Abweichung vom symmetrischen Grenzfall ist zu erwarten, daß die Zentrifugalverzerrungsbeiträge für Linien mit gleichem K gleich groß sind und durch die Differenzenbildung verschwinden.

Abbildung 5
Abhängigkeit des durch (J+1) dividierten Frequenzunterschieds der beiden Linien mit K=1 von der Rotationsquantenzahl J



b) Zentrifugalverzerrung

Bei einem fast symmetrischen Kreisel ist es aus numerischen Gründen schwierig, die Zentrifugalverzerrungsparameter aus dem a-Spektrum durch Anpassung von gemessenen Linien an die Watson-Formel in der üblichen Schreibweise (45) zu erhalten. T y p k e [16] löste dieses Problem für 1-Chlor-3-Fluor-Propin-1 und Dimethylsulfoxid durch Einsetzen des Wang'schen Ausdrucks für die Energie des starren Kreisels (47) in die Watson-Formel.

Die Zentrifugalverzerrungskonstanten von Chlorbutin sind jedoch nicht auf die gleiche Weise zugänglich, da das Spektrum kaum Informationen über die Konstanten Δ_K, δ_J und δ_K enthält.

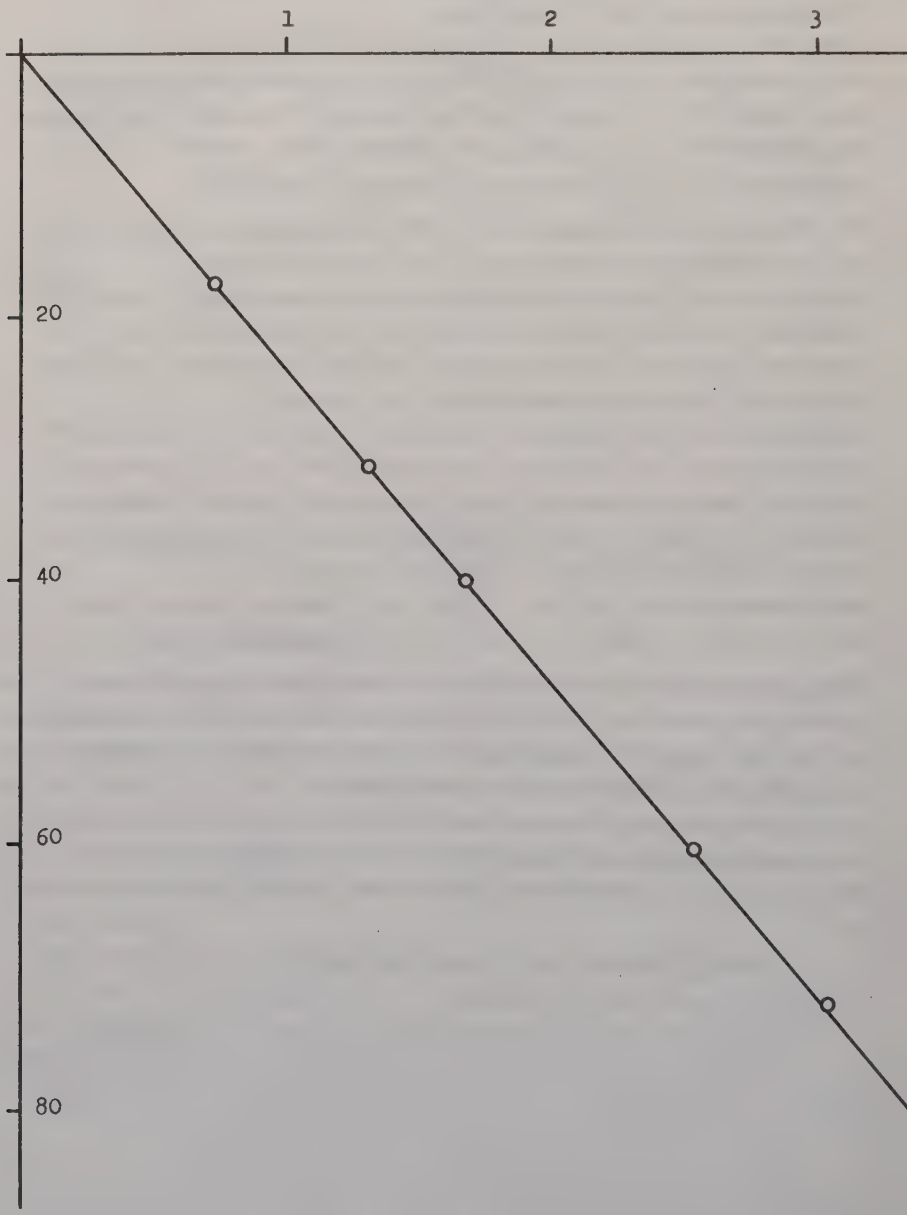
Hier mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden.
Die Zentrifugalverzerrungsparameter der Watson-Formel wurden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse errechnet und in der Linienanpassung fest vorgegeben.
Parallel dazu wurden die Konstanten Δ_J und Δ_{JK} aus dem Spektrum berechnet, wobei die Symmetrieabweichung des Chlorbutins vom Grenzfall des symmetrischen Kreisels vernachlässigt wurde. Die Werte von Δ_J und Δ_{JK} aus diesen beiden Verfahren sind vergleichbar und stimmen gut miteinander überein.

Mit Hilfe der Gleichungen (65) und (67) können Aussagen über die Zentrifugalverzerrungsbeiträge gemacht werden.
Ist die Zentrifugalverzerrung für nicht entartete Linien mit gleichem J und gleichem K identisch, so gelten (65) und (67) auch bei höheren J-Quantenzahlen exakt, da bei der Differenzenbildung diese Beiträge eliminiert werden.
Trägt man entsprechend Gleichung (67) $(\nu_{E^+} - \nu_{E^-})/(J+1)$ für K=2 gegen $(1/2)(J^2+2J)$ auf, so erhält man eine Ursprungsgerade mit der Steigung m. Diese Linearität ist für 1-Chlorbutin-1 gut erfüllt. Eine Abweichung von der Geradenform konnte nicht festgestellt werden (vgl. Abbildung 6).
Der Kurvenverlauf $(\nu_{0^-} - \nu_{0^+})/(J+1)$ für K=1 gegen J wird durch die Gleichung (65) ebenfalls genau beschrieben.

Dies fürt zu dem Schluß, daß bei einem fast symmetrischen gestreckten Kreisel die beiden Zentrifugalverzerrungsparameter D_J und D_{JK} des symmetrischen Rotators für die Beschreibung des Zentrifugaleffekts ausreichen.
Die Zentrifugalverzerrung kann in guter Näherung ebenso wie beim symmetrischen gestreckten Kreisel behandelt werden.
Für die Frequenzabweichung vom starren Modell ergibt sich:

$$\nu_{zv} = -4D_J\,(J+1)^3 - 2D_{JK}\cdot K^2\cdot(J+1) \qquad (69)$$

Abbildung 6
Linearer Zusammenhang des Frequenzunterschiedes der beiden Linien mit K=2, dividiert durch (J+1), gegen (1/2)J(J+2)



II. Experimentelle Ergebnisse

1. Beschreibung des Spektrometers

Die Messungen wurden mit einem Starkeffekt-Mikrowellenspektrometer durchgeführt.
Als Strahlungsquelle dienten Rückwärtswellenoszillatoren der Firma M a r c o n i. Die Starkeffektmodulationsfrequenz des Rechteckgenerators betrug 100 kHz. Die Rotationsübergänge wurden bei Drücken von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} torr aufgenommen.
Ein Ultrakryostat der Firma M e ß g e r ä t e w e r k L a u d a hielt die Meßtemperatur bei $-(60 \pm 1)^{\circ}C$

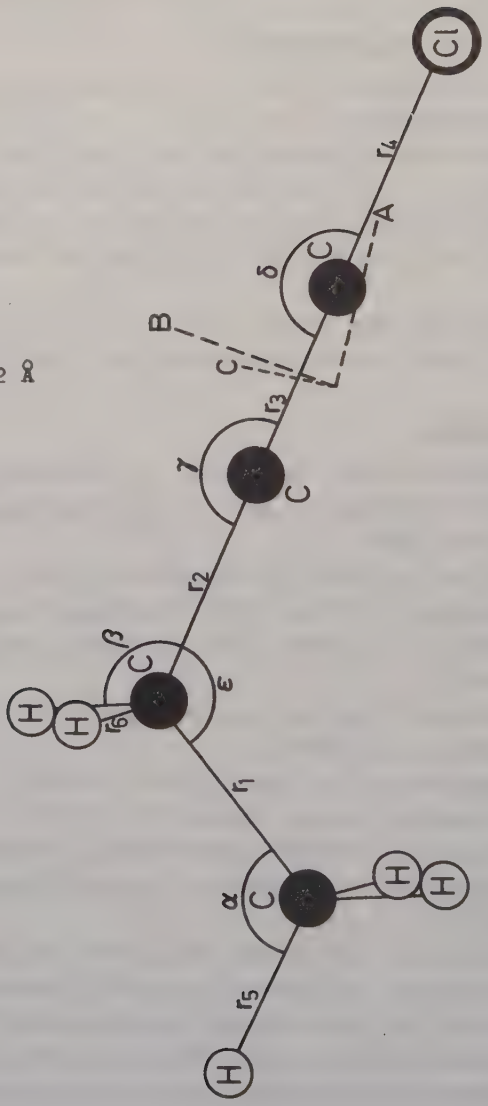
2. Molekülmodell

Die Abstände und Winkel der Atome in 1-Chlorbutin-1 lassen sich mit zwei Ausnahmen vielen gut übereinstimmenden Literaturangaben entnehmen.
Schwierigkeiten bereitete die Abschätzung des C-C - Einfachbindungsabstandes, der der Dreifachbindung benachbart ist, und des Winkels des Methylkohlenstoffatoms gegenüber der linearen Kette.
Für den Bindungswinkel des Methylkohlenstoffatoms wurde der Tetraederwinkel angenommen.
Für die Länge der C-C - Bindung gibt H ü t t n e r [17] den vergleichsweise langen Abstand von 1.495 Å an.
Die Linearität der Chloracetylenkette wird bezweifelt [18]. Dennoch wurden die entsprechenden Bindungswinkel mit 180° angenommen.
Es zeigte sich, daß mit diesen Parametern die gemessenen Rotationskonstanten mit guter Genauigkeit vorausberechnet werden konnten. Die Abweichungen gegenüber der späteren Messung betrugen für A ca. 300 MHz, für B und C 1 bis 2 MHz. Auch der Unterschied zwischen den Rotationskonstanten von (35)- und (37)-Chlorbutin wird gut reproduziert.

Abbildung 7
Molekülmodell von 1-Chlorbutin-1

α = 109.47°
β = 109.47°
γ = 180°
δ = 180°
ε = 109.47°

r_1 = 1.527 Å
r_2 = 1.495 Å
r_3 = 1.205 Å
r_4 = 1.6977 Å
$r_5 = r_6$ = 1.102 Å



3. Quadrupolkopplungskonstanten

Der Wert der Quadrupolkopplungskonstante in Bindungsrichtung ist für Moleküle mit Chloracetylenrest in der Literatur mehrfach in guter Übereinstimmung angegeben worden.[15][19][20][21] Unter Berücksichtigung der Lage im Hauptachsensystem ergeben sich damit die Kopplungskonstanten

			(35)Cl	(37)Cl	
$\chi_{bb} + \chi_{cc}$	=	χ^+			
$- \chi_{aa}$	=	χ^+	76.03	59.79	(MHz)
$\chi_{bb} - \chi_{cc}$	=	χ^-	-3.57	-2.81	

Mit diesen Werten läßt sich die beobachtete Hyperfeinstruktur der Absorptionslinien innerhalb der Meßgenauigkeit beschreiben.

Da die Aufspaltung bei den meßbaren Übergängen nur wenige MHz beträgt, erscheint eine Anpassung an gemessene Hyperfeinlinien wenig sinnvoll, denn die Quadrupolkopplungskonstanten wären mit einem zu hohen Fehler behaftet.

4. Tabellen der Meßergebnisse

Tabelle 3
Rotationskonstanten (MHz) (Anpassung mit Programm VT 21)

1-(35)Chlorbutin-1

A = 22374.198 ± 16.7
B = 1374.046 ± 0.002
C = 1314.520 ± 0.002

1-(37)Chlorbutin-1

A = 22382.814 ± 22.7
B = 1341.077 ± 0.002
C = 1284.200 ± 0.002

1. angeregte in-plane-Gerüstschwingung

A = 22251.165 ± 89.1
B = 1378.082 ± 0.002
C = 1316.643 ± 0.002

Tabelle 4
I-(35)Chlorbutin-1, Linienliste nach Programm VT 21

J	KP	KC	J*	KP*	KC*	NLE(RIGID)	NLE(C.D.)	NLE(CALC.)	NLE(EXP.)	CALC.-EXP.
6	1	6	5	1	5	15.951813	-0.000070	15.951883	15.951863	0.000020
7	1	7	6	1	6	18.609975	-0.000017	18.609992	18.609980	0.000012
8	1	8	7	1	7	21.267920	0.000066	21.267854	21.267847	0.000007
9	1	9	8	1	8	23.925619	0.000183	23.925436	23.925452	-0.000016
10	1	10	9	1	9	26.583044	0.000338	26.582706	26.582753	-0.000047
11	1	11	10	1	10	-9.240167	0.000535	29.239632	29.239652	-0.000020
12	1	12	11	1	11	31.896960	0.000779	31.896182	31.896185	-0.000003
13	1	13	12	1	12	34.553398	0.001072	34.552326	34.552352	-0.000026
14	1	14	13	1	13	37.209456	0.001421	37.208035	37.208088	-0.000053
5	0	5	4	0	4	13.440305	0.000102	13.440203	13.440178	0.000025
6	0	6	5	0	5	16.126977	0.000176	16.126801	16.126753	0.000048
7	0	7	6	0	6	18.812891	0.000279	18.812612	18.812555	0.000057
8	0	8	7	0	7	21.497922	0.000415	21.497507	21.497472	0.000035
9	0	9	8	0	8	24.181945	0.000589	24.181356	24.181362	-0.000006
11	0	11	10	0	10	29.546475	0.001068	29.545407	29.545394	0.000013
12	0	12	11	0	11	32.226738	0.001381	32.225357	32.225337	0.000020
13	0	13	12	0	12	34.905510	0.001748	34.903761	34.903773	-0.000012
6	2	5	5	2	4	16.130830	-0.000511	16.131342	16.131296	0.000046
8	2	7	7	2	6	21.506987	-0.000498	21.507485	21.507479	0.000006
9	2	8	8	2	7	24.194824	-0.000435	24.195259	24.195270	-0.000011
11	2	10	10	2	9	29.569907	-0.000171	29.570078	29.570028	0.000050
12	2	11	11	2	10	32.257112	0.000038	32.257073	32.257021	0.000052
13	2	12	12	2	11	34.944064	0.000307	34.943757	34.943736	0.000021
6	2	4	5	2	3	16.135253	-0.000506	16.135758	16.135658	0.000100
8	2	6	7	2	5	21.517598	-0.000483	21.518080	21.517979	0.000101
9	2	7	8	2	6	24.209977	-0.000412	24.210389	24.210305	0.000084
11	2	9	10	2	8	29.597663	-0.000121	29.597784	29.597754	0.000030
12	2	10	11	2	9	32.293170	0.000109	32.293061	32.293144	-0.000083
13	2	11	12	2	10	34.989917	0.000404	34.989513	34.989595	-0.000082
4	1	3	3	1	2	10.873066	-0.000020	10.873086	10.873052	0.000034
6	1	5	5	1	4	16.308963	0.000083	16.308880	16.308817	0.000063
7	1	6	6	1	5	19.026639	0.000182	19.026457	19.026372	0.000085
8	1	7	7	1	6	21.744089	0.000320	21.743769	21.743711	0.000058
9	1	8	8	1	7	24.461279	0.000503	24.460777	24.460818	-0.000041
10	1	9	9	1	8	27.178176	0.000736	27.177440	27.177443	-0.000003
11	1	10	10	1	9	29.894742	0.001024	29.893717	29.893530	0.000187
12	1	11	11	1	10	32.610942	0.001374	32.609568	32.609626	-0.000058
13	1	12	12	1	11	35.326738	0.001790	35.324949	35.325035	-0.000086
14	1	13	13	1	12	38.042094	0.002277	38.039816	38.040038	-0.000222

STANDARD DEVIATION .000070 TOTAL NUMBER OF LINES 39

Tabelle 4a
1-(35)Chlorbutin-1, Ableitung der Frequenzen nach den Rotationskonstanten

N	DF/DA	DF/DB	DF/DC
1	0.47628E-04	0.29062E+01	0.90337E+01
2	0.77868E-04	0.34448E+01	0.10555E+02
3	0.11818E-03	0.39161E+01	0.12084E+02
4	0.16985E-03	0.43793E+01	0.13621E+02
5	0.23409E-03	0.48334E+01	0.15166E+02
6	0.31206E-03	0.52776E+01	0.16722E+02
7	0.40482E-03	0.57110E+01	0.18289E+02
8	0.51338E-03	0.61328E+01	0.19867E+02
9	0.63863E-03	0.65424E+01	0.21457E+02
10	0.12016E-03	0.49150E+01	0.50848E+01
11	0.21023E-03	0.58513E+01	0.61485E+01
12	0.33624E-03	0.67622E+01	0.72375E+01
13	0.50408E-03	0.76434E+01	0.83561E+01
14	0.71954E-03	0.84909E+01	0.95084E+01
15	0.13156E-02	0.10068E+02	0.11930E+02
16	0.17069E-02	0.10790E+02	0.13208E+02
17	0.21669E-02	0.11463E+02	0.14535E+02
18	0.27041E-04	0.59809E+01	0.60191E+01
19	0.73441E-04	0.79481E+01	0.80519E+01
20	0.10816E-03	0.89235E+01	0.90764E+01
21	0.20561E-03	0.10855E+02	0.11145E+02
22	0.27034E-03	0.11809E+02	0.12191E+02
23	0.34707E-03	0.12755E+02	0.13245E+02
24	-0.18319E-03	0.61295E+01	0.58706E+01
25	-0.43063E-03	0.83046E+01	0.76958E+01
26	-0.61136E-03	0.94326E+01	0.85680E+01
27	-0.11099E-02	0.11786E+02	0.10215E+02
28	-0.14364E-02	0.13018E+02	0.10983E+02
29	-0.18195E-02	0.14291E+02	0.11710E+02
30	0.12066E-04	0.59915E+01	0.20085E+01
31	0.48520E-04	0.89658E+01	0.30342E+01
32	0.79877E-04	0.10444E+02	0.35562E+01
33	0.12220E-03	0.11914E+02	0.40859E+01
34	0.17721E-03	0.13375E+02	0.46245E+01
35	0.24671E-03	0.14827E+02	0.51731E+01
36	0.33257E-03	0.16267E+02	0.57330E+01
37	0.43672E-03	0.17694E+02	0.63055E+01
38	0.56122E-03	0.19107E+02	0.68920E+01
39	0.70820E-03	0.20505E+02	0.74938E+01

Tabelle 4b
Korrelationskoeffizienten

1-(35)Chlorbutin-1

CORRELATION COEFFICIENTS

1.000							
1.000	1.000						
-1.000	-1.000	1.000					
-0.085	-0.067	0.068	1.000				
0.229	0.246	-0.245	0.467	1.000			
1.000	1.000	-1.000	-0.079	0.238	1.000		
-0.979	-0.979	0.979	0.087	-0.226	-0.979	1.000	
1.000	1.000	-1.000	-0.068	0.245	1.000	-0.979	1.0

1-(37)Chlorbutin-1

CORRELATION COEFFICIENTS

1.000							
1.000	1.000						
-1.000	-1.000	1.000					
-0.235	-0.227	0.228	1.000				
0.217	0.225	-0.225	0.432	1.000			
1.000	1.000	-1.000	-0.232	0.221	1.000		
-0.985	-0.985	0.985	0.257	-0.201	-0.985	1.000	
1.000	1.000	-1.000	-0.228	0.225	1.000	-0.985	1.00

1. angeregte in-plane-Gerüstschwingung

CORRELATION COEFFICIENTS

1.000							
1.000	1.000						
-1.000	-1.000	1.000					
0.999	1.000	-1.000	1.000				
-0.998	-0.999	0.999	-0.999	1.000			
1.000	1.000	-1.000	0.999	-0.998	1.000		
-0.039	-0.020	0.020	-0.000	-0.003	-0.039	1.000	
1.000	1.000	-1.000	1.000	-0.999	1.000	-0.020	1.00

Tabelle 5
1-(37)Chlorbutin-1, Linienliste nach Programm VT 21

.	KF	MC	.*	KF*	MC*	ALE(EXCIC)	ALE(C.D.)	ALE(CALC.)	ALE(EXP.)	CALC.-EXP.
6	1	6		5	1	5	15.580111	-0.000070	15.580181	15.580143	0.000038
7	1	7		6	1	6	18.176365	-0.000017	18.176381	18.176322	0.000059
8	1	8		7	1	7	20.772420	0.000066	20.772354	20.772354	-0.000000
9	1	9		8	1	8	23.368251	0.000182	23.368068	23.368078	-0.000010
10	1	10		9	1	9	25.963832	0.000338	25.963494	25.963478	0.000016
11	1	11		10	1	10	28.559137	0.000536	28.558602	28.558627	-0.000025
12	1	12		11	1	11	31.154142	0.000780	31.153362	31.153445	-0.000083
13	1	13		12	1	12	33.748821	0.001074	33.747747	33.747922	-0.000175
6	0	6		5	0	5	15.747630	0.000176	15.747453	15.747384	0.000069
8	0	8		7	0	7	20.992544	0.000416	20.992128	20.992083	0.000045
9	0	9		8	0	8	23.613690	0.000590	23.613090	23.613038	0.000052
11	0	11		10	0	10	28.852746	0.001076	28.851670	28.851609	0.000067
12	0	12		11	0	11	31.470454	0.001384	31.469069	31.469079	-0.000010
13	0	13		12	0	12	34.086800	0.001753	34.085047	34.085039	0.000008
8	2	7		7	2	6	21.000885	-0.000498	21.001383	21.001249	0.000134
9	2	8		8	2	7	23.625416	-0.000434	23.625851	23.625709	0.000142
10	2	9		9	2	8	26.249855	-0.000327	26.250182	26.250253	-0.000071
11	2	10		10	2	9	28.874002	-0.000170	28.874172	28.874057	0.000115
12	2	11		11	2	10	31.498137	0.000040	31.498097	31.498125	-0.000028
13	2	12		12	2	11	34.121943	0.000308	34.121634	34.121627	0.000007
7	2	5		6	2	4	18.382487	-0.000513	18.383000	18.382924	0.000076
11	2	9		10	2	8	28.859357	-0.000123	28.859520	28.859477	0.000043
12	2	10		11	2	9	31.531001	0.000107	31.530894	31.530778	0.000116
13	2	11		12	2	10	34.163737	0.000401	34.163335	34.163474	-0.000139
8	1	7		7	1	6	21.227795	-0.000320	21.227075	21.227098	-0.000019
9	1	8		8	1	7	23.880076	-0.000503	23.879573	23.879576	-0.000003
10	1	9		9	1	8	26.532486	0.000736	26.531750	26.531758	-0.000008
11	1	10		10	1	9	29.184596	0.001025	29.183571	29.183616	-0.000045
12	1	11		11	1	10	31.836373	0.001375	31.834998	31.835060	-0.000062
13	1	12		12	1	11	34.487783	0.001792	34.485992	34.486094	-0.000102

SUM OF SQUARED DEFECTS 0.189783E-06 TOTAL NUMBER OF LINES 30
STANDARD DEVIATION 0.000084

Tabelle 5a
1-(37)Chlorbutin-1, Ableitung der Frequenzen nach den Rotationskonstanten

N	DF/DA	DF/DB	DF/DC
1	0.43334E-04	0.29678E+01	0.90322E+01
2	0.70861E-04	0.34473E+01	0.10553E+02
3	0.10757E-03	0.39199E+01	0.12080E+02
4	0.15462E-03	0.43848E+01	0.13615E+02
5	0.21316E-03	0.48410E+01	0.15159E+02
6	0.28423E-03	0.52876E+01	0.16712E+02
7	0.36883E-03	0.57240E+01	0.18276E+02
8	0.46789E-03	0.61493E+01	0.19850E+02
9	0.19120E-03	0.58582E+01	0.61416E+01
10	0.45850E-03	0.76599E+01	0.83396E+01
11	0.65452E-03	0.85144E+01	0.94849E+01
12	0.11971E-02	0.10111E+02	0.11888E+02
13	0.15533E-02	0.10846E+02	0.13152E+02
14	0.19724E-02	0.11533E+02	0.14465E+02
15	0.66793E-04	0.79505E+01	0.80495E+01
16	0.98365E-04	0.89271E+01	0.90728E+01
17	0.13813E-03	0.99976E+01	0.10102E+02
18	0.18700E-03	0.10961E+02	0.11138E+02
19	0.24587E-03	0.11818E+02	0.12182E+02
20	0.31566E-03	0.12766E+02	0.13234E+02
21	-0.26332E-03	0.71953E+01	0.68050E+01
22	-0.10100E-02	0.11750E+02	0.10251E+02
23	-0.13073E-02	0.12972E+02	0.11030E+02
24	-0.16565E-02	0.14232E+02	0.11769E+02
25	0.11105E-03	0.11918E+02	0.40819E+01
26	0.16101E-03	0.13381E+02	0.46186E+01
27	0.22411E-03	0.14835E+02	0.51649E+01
28	0.30202E-03	0.16278E+02	0.57220E+01
29	0.39650E-03	0.17709E+02	0.62910E+01
30	0.50939E-03	0.19126E+02	0.68733E+01

Tabelle 6
1. angeregte in-plane-Gerüstschwingung

. KP	KC	.* KP*	KC*	ALE(EXACT)	ALE(C.C.)	ALE(CALC.)	ALE(EXP.)	CALC.-EXP.
5	1 5	4	1 4	13.319440	-0.000098	13.319538	13.319564	-0.000026
6	1 6	5	1 5	15.982959	-0.000070	15.983029	15.983045	-0.000016
7	1 7	6	1 6	18.646277	-0.000017	18.646294	18.646316	-0.000022
8	1 8	7	1 7	21.309364	0.000086	21.309278	21.309312	-0.000014
9	1 9	8	1 8	23.972188	0.000182	23.972005	23.972051	-0.000046
10	1 10	9	1 9	26.635027	0.000534	26.634493	26.634586	-0.000093
11	1 11	10	1 10	29.296925	0.000778	29.296147	29.296297	-0.000150
12	1 12	11	1 11	31.958779	0.001071	31.957708	31.958075	-0.000367
13	1 13	12	1 12	34.620254	0.001483	34.618771	34.619155	-0.000384
6	0 6	5	0 5	16.163614	0.000176	16.163439	16.163405	0.000034
7	0 7	6	0 6	18.854497	0.000278	18.855219	18.855169	0.000050
8	0 8	7	0 7	21.546434	0.000414	21.546020	21.546006	0.000014
6	1 5	5	1 4	16.351582	0.000082	16.351500	16.351453	0.000047
8	1 7	7	1 6	21.800829	0.000319	21.800509	21.800421	0.000088
9	1 8	8	1 7	24.525052	0.000502	24.524550	24.524540	0.000010
10	1 9	9	1 8	27.248960	0.000735	27.248225	27.248253	-0.000028
11	1 10	10	1 9	29.972513	0.001023	29.971490	29.971519	-0.000029
12	1 11	11	1 10	32.695673	0.001373	32.694301	32.694336	-0.000035
13	1 12	12	1 11	35.418400	0.001788	35.416612	35.416646	-0.000034

SUM OF SQUARED DEFECTS 0.364952E-07
STANDARD DEVIATION 0.000049
TOTAL NUMBER OF LINES 18

Tabelle 6a
1. angeregte in-plane-Gerüstschwingung
Ableitung der Frequenzen nach den Rotationskonstanten

N	DF/DA	DF/DB	DF/DC
1	0.28686E-04	0.24806E+01	0.75194E+01
2	0.52294E-04	0.29646E+01	0.90353E+01
3	0.85463E-04	0.34421E+01	0.10558E+02
4	0.12971E-03	0.39121E+01	0.12088E+02
5	0.18638E-03	0.43735E+01	0.13626E+02
6	0.34225E-03	0.52671E+01	0.16733E+02
7	0.44386E-03	0.56975E+01	0.18302E+02
8	0.56269E-03	0.61158E+01	0.19884E+02
9	0.23092E-03	0.58442E+01	0.61556E+01
10	0.36932E-03	0.67508E+01	0.72489E+01
11	0.55365E-03	0.76263E+01	0.83732E+01
12	0.53322E-04	0.89641E+01	0.30358E+01
13	0.13434E-03	0.11910E+02	0.40901E+01
14	0.19466E-03	0.13369E+02	0.46305E+01
15	0.27135E-03	0.14818E+02	0.51816E+01
16	0.36586E-03	0.16255E+02	0.57445E+01
17	0.48058E-03	0.17679E+02	0.63206E+01
18	0.61777E-03	0.19088E+02	0.69115E+01

Tabelle 7
Anpassung der gemessenen Linien an 5 Parameter.
(Die Fehler von (B+C) und (B-C) wurden graphisch bestimmt.)

1-(35)Chlorbutin-1

$(B+C) = 2688.555 \pm 0.002$ MHz
$m = 0.04198$ MHz
$(B-C) = 59.503 \pm 0.004$ MHz
$\Delta_J = 0.19$ kHz
$\Delta_{JK} = -14.1$ kHz

1-(37)Chlorbutin-1

$(B+C) = 2625.272 \pm 0.003$ MHz
$m = 0.03828$ MHz
$(B-C) = 56.851 \pm 0.003$ MHz
$\Delta_J = 0.18$ kHz
$\Delta_{JK} = -12.5$ kHz

Tabelle 8
1-(35)Chlorbutin-1
Berechnung der Frequenzen mit 5 Parametern.(Einheit: MHz)

Übergang	gemessene Frequenz	berechnete Frequenz	ZV-Anteil	gem.-ber.
$6_{1,6} - 5_{1,5}$	15951.863	15951.828	0.009	0.035
$7_{1,7} - 6_{1,6}$	18609.873	18609.932	-0.057	-0.059
$8_{1,8} - 7_{1,7}$	21267.847	21267.793	-0.154	0.054
$9_{1,9} - 8_{1,8}$	23925.452	23925.381	-0.286	0.071
$10_{1,10} - 9_{1,9}$	26582.753	26582.665	-0.458	0.088
$11_{1,11} - 10_{1,10}$	29239.652	29239.618	-0.675	0.034
$12_{1,12} - 11_{1,11}$	31896.185	31896.212	-0.941	-0.027
$13_{1,13} - 12_{1,12}$	34552.352	34552.423	-1.260	-0.071
$14_{1,14} - 13_{1,13}$	37208.088	37208.227	-1.636	-0.139

Tabelle 8 1-(35)Chlorbutin-1

Übergang	gemessene Frequenz	berechnete Frequenz	ZV-Anteil	gem.-ber.
$5_{0,5} - 4_{0,4}$	13440.178	13440.161	-0.093	0.017
$6_{0,6} - 5_{0,5}$	16126.753	16126.759	-0.160	-0.006
$7_{0,7} - 6_{0,6}$	18812.555	18812.575	-0.254	-0.020
$8_{0,8} - 7_{0,7}$	21497.472	21497.478	-0.379	-0.006
$9_{0,9} - 8_{0,8}$	24181.362	24181.338	-0.539	0.024
$11_{0,11} - 10_{0,10}$	29545.394	29545.408	-0.985	-0.014
$12_{0,12} - 11_{0,11}$	32225.337	32225.356	-1.279	-0.019
$13_{0,13} - 12_{0,12}$	34903.773	34903.741	-1.626	0.032
$6_{2,5} - 5_{2,4}$	16131.296	16131.276	0.516	0.020
$8_{2,7} - 7_{2,6}$	21507.479	21507.419	0.522	0.060
$9_{2,8} - 8_{2,7}$	24195.270	24195.198	0.475	0.072
$11_{2,10} - 10_{2,9}$	29570.028	29570.044	0.254	-0.016
$12_{2,11} - 11_{2,10}$	32257.021	32257.060	0.073	-0.039
$13_{2,12} - 12_{2,11}$	34943.736	34943.771	-0.161	-0.035
$6_{2,4} - 5_{2,3}$	16135.658	16135.684	0.516	-0.026
$8_{2,6} - 7_{2,5}$	21517.979	21517.998	0.522	-0.019
$9_{2,7} - 8_{2,6}$	24210.305	24210.311	0.475	-0.006
$11_{2,9} - 10_{2,8}$	29597.754	29597.751	0.254	0.003
$12_{2,10} - 11_{2,9}$	32293.144	32293.079	0.073	0.065
$13_{2,11} - 12_{2,10}$	34989.595	34989.613	-0.161	-0.018
$4_{1,3} - 3_{1,2}$	10873.052	10873.037	0.065	0.015
$6_{1,5} - 5_{1,4}$	16308.817	16308.829	0.009	-0.012
$7_{1,6} - 6_{1,5}$	19026.372	19026.412	-0.057	-0.040
$8_{1,7} - 7_{1,6}$	21743.711	21743.734	-0.154	-0.023
$9_{1,8} - 8_{1,7}$	24460.818	24460.755	-0.286	0.063

Tabelle 8 1-(35)Chlorbutin-1

Übergang	gemessene Frequenz	berechnete Frequenz	ZV-Anteil	gem.-ber.
$^{10}_{1,9} - {}^{9}_{1,8}$	27177.443	27177.433	-0.458	0.010
$^{11}_{1,10} - {}^{10}_{1,9}$	29893.530	29893.724	-0.675	-0.194
$^{12}_{1,11} - {}^{11}_{1,10}$	32609.626	32609.583	-0.941	0.043
$^{13}_{1,12} - {}^{12}_{1,11}$	35325.035	35324.964	-1.260	0.071
$^{14}_{1,13} - {}^{13}_{1,12}$	38040.038	38039.816	-1.636	0.222

Standardabweichung 0.065

Tabelle 9
1-(37)Chlorbutin-1
Berechnung der Frequenzen mit 5 Parametern (Einheit: MHz).

Übergang	gemessene Frequenz	berechnete Frequenz	ZV-Anteil	gem.-ber.
$^{6}_{1,6} - {}^{5}_{1,5}$	15580.143	15580.158	-0.009	-0.015
$^{7}_{1,7} - {}^{6}_{1,6}$	18176.322	18176.357	-0.077	-0.035
$^{8}_{1,8} - {}^{7}_{1,7}$	20772.354	20772.333	-0.177	0.021
$^{9}_{1,9} - {}^{8}_{1,8}$	23368.078	23368.055	-0.312	0.023
$^{10}_{1,10} - {}^{9}_{1,9}$	25963.478	25963.497	-0.486	-0.019
$^{11}_{1,11} - {}^{10}_{1,10}$	28558.627	28558.632	-0.705	-0.005
$^{12}_{1,12} - {}^{11}_{1,11}$	31153.445	31153.434	-0.972	0.011
$^{13}_{1,13} - {}^{12}_{1,12}$	33747.922	33747.880	-1.292	0.042
$^{6}_{0,6} - {}^{5}_{0,5}$	15747.384	15747.452	-0.159	-0.068
$^{8}_{0,8} - {}^{7}_{0,7}$	20992.083	20992.150	-0.377	-0.067
$^{9}_{0,9} - {}^{8}_{0,8}$	23613.038	23613.128	-0.537	-0.090
$^{11}_{0,11} - {}^{10}_{0,10}$	28851.609	28851.744	-0.980	-0.135
$^{12}_{0,12} - {}^{11}_{0,11}$	31469.079	31469.144	-1.272	-0.065

Tabelle 9 1-(37)Chlorbutin-1

Übergang	gemessene Frequenz	berechnete Frequenz	ZV-Anteil	gem.-ber.
$13_{0,13} - 12_{0,12}$	34085.039	34085.113	-1.617	-0.074
$8_{2,7} - 7_{2,6}$	21001.249	21001.193	0.423	0.056
$9_{2,8} - 8_{2,7}$	23625.709	23625.742	0.363	-0.033
$10_{2,9} - 9_{2,8}$	26250.253	26250.078	0.264	0.175
$11_{2,10} - 10_{2,9}$	28874.057	28974.179	0.120	-0.122
$12_{2,11} - 11_{2,10}$	31498.125	31498.021	-0.072	0.104
$13_{2,13} - 12_{2,11}$	34121.627	34121.580	-0.317	0.047
$7_{2,5} - 6_{2,4}$	18382.924	18382.887	0.448	0.037
$11_{2,9} - 10_{2,8}$	28899.477	28899.444	0.120	0.033
$12_{2,10} - 11_{2,9}$	31530.778	31530.865	-0.072	-0.087
$13_{2,11} - 12_{2,10}$	34163.474	34163.382	-0.317	0.092
$8_{1,7} - 7_{1,6}$	21227.098	21227.067	-0.177	0.031
$9_{1,8} - 8_{1,7}$	23879.576	23879.580	-0.312	-0.004
$10_{1,9} - 9_{1,8}$	26531.758	26531.778	-0.486	-0.020
$11_{1,10} - 10_{1,9}$	29183.616	29183.620	-0.705	-0.004
$12_{1,11} - 11_{1,10}$	31835.060	31835.066	-0.972	-0.006
$13_{1,12} - 12_{1,11}$	34486.094	34486.072	-0.292	0.022

Standardabweichung 0.066

D. NORMALKOORDINATENANALYSE

Ist das Rotationsspektrum eines Moleküls bekannt, sind gewöhnlich die Eigenwertparameter des Hamiltonoperators für das halbstarre Molekülmodell, die drei Rotationskonstanten und fünf quartische (evtl. auch sextische) Zentrifugalverzerrungskonstanten, mit Hilfe einer Zentrifugalverzerrungsanalyse zugänglich.
Dieses Vorgehen wird bei fast symmetrischen Rotatoren aus zwei Gründen oft unmöglich:
Die meßbaren Linien enthalten über einige Parameter keine Information, oder es treten Korrelationen auf, die zu sehr schlecht konditionierten Gleichungssystemen führen.
Bei Chlorbutin treten beide Schwierigkeiten zugleich auf.
Im Rotationsspektrum ist nur Information über die Zentrifugalverzerrungsparameter Δ_J und Δ_{JK} enthalten; die übrigen müssen aus dem Schwingungsspektrum bestimmt werden.

Deshalb wurde für Chlorbutin eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt.
Die meisten Computerprogramme zur Normalkoordinatenanalyse arbeiten nach der Wilson'schen GF-Methode [22]: Für die Säkulargleichung $(\underline{GF} - \lambda \underline{E})\ \underline{L} = \underline{0}$ werden die Eigenwerte bestimmt.

Für diese Arbeit wurde jedoch dem Programm NCA von D. C h r i s t e n der Vorzug gegeben, das ein Verfahren von W. D. G w i n n [24] benutzt. Die Grundzüge sollen im folgenden kurz skizziert werden.

I. Das Programm NCA

Die Energie eines schwingenden Rotators ist bereits im Abschnitt CI3 abgeleitet worden.
Analog zur Gleichung (20a) kann die kinetische Energie folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$2\,T = \sum_n m_n \left(\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2\right)$$

$$= \dot{\underline{d}}^{\dagger}\, \underline{m}^{(1/2)}\, \underline{m}^{(1/2)}\, \dot{\underline{d}}$$

Dabei bedeutet $\underline{d}$ die Matrix der kartesischen Verschiebungskoordinaten mit den Komponenten x_n, y_n, z_n. Die Matrix $\underline{m}^{(1/2)}$ ist die Diagonalmatrix, die die 3N Wurzeln der Atommassen enthält (N sei die Anzahl der Atome im Molekül).
Für die Normalkoordinatenanalyse werden massengewichtete kartesische Koordinaten definiert:

$$\underline{q} = \underline{m}^{(1/2)}\, \underline{d}$$

Damit erhält die kinetische Energie eine besonders einfache Form:

$$2\,T = \dot{\underline{q}}^{\dagger}\, \underline{E}\, \dot{\underline{q}}$$

Die Matrix der kinetischen Energie ist nun eine Einheitsmatrix und braucht im Programm nicht weiter berücksichtigt zu werden.
Nun sei $\underline{S}$ ein Satz von Vektoren der inneren Koordinaten. Diese inneren Koordinaten sind mit den Verschiebungskoordinaten $\underline{d}$ über die $\underline{B}$-Matrix verknüpft:

$$\underline{S} = \underline{B}\, \underline{d}$$

Verwendet man massengewichtete kartesische Koordinaten, so wird daraus:

$$\underline{S} = \underline{B}\, \underline{m}^{-(1/2)}\, \underline{q}$$

Die Elemente der $\underline{B}$-Matrix sind allein von der Struktur des Moleküls abhängig.
Mit Hilfe dieser Koordinaten läßt sich die potentielle Energie sehr einfach formulieren:

$$2\,V = \underline{S}^{+}\,\underline{F}\,\underline{S} \tag{76}$$

Die Matrix $\underline{F}$ enthält als Elemente die Valenzkraftkonstanten, die definiert sind als:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial s_j\,\partial s_k} \tag{77}$$

Mit den Definitionen

$$\underline{f} = \underline{B}^{+}\,\underline{F}\,\underline{B} \tag{78}$$

$$\text{und}\quad \underline{f}^{q} = \underline{m}^{-(1/2)}\,\underline{B}^{+}\,\underline{F}\,\underline{B}\,\underline{m}^{-(1/2)} \tag{79}$$

wird die potentielle Energie

$$2\,V = \underline{d}^{+}\,\underline{f}\,\underline{d} \tag{80}$$

$$= \underline{q}^{+}\,\underline{f}^{q}\,\underline{q}\ . \tag{81}$$

Bei dieser Ableitung wird die kinetische Energie auf eine Einheitsmatrix reduziert; deshalb erhält man die Schwingungseigenwerte einfach durch Diagonalisieren von $\underline{f}^{q}$.
Die Transformationsmatrix enthält die Eigenvektoren $\underline{l}$, die die Normalkoordinaten mit den massengewichteten kartesischen koordinaten verknüpfen:

$$\underline{Q} = \underline{l}\,\underline{q} \tag{82}$$

Der Vorteil dieser Methode ist, daß keine redundanten Koordinaten auftreten, denn sämtliche 3N $\underline{d}$-Koordinaten sind voneinander unabhängig. Die Rotation und die Translation werden nicht vom Schwingungsproblem abgetrennt. Sie liefern über die sechs Eckartbedingungen sechs Nullfrequenzen (deren numerische Abweichung von null ein Maß für die Güte des Verfahrens ist).

Durch den Verzicht auf die Symmetrieklassifizierung und die Anwendung der Eckart-Bedingungen wächst allerdings die Größe der Matrizen, die diagonalisiert werden müssen.
Dieser Nachteil fällt jedoch bei der Computerberechnung gegenüber der stark vereinfachten Darstellung nicht ins Gewicht.

II. Meßergebnisse

1. Zuordnung der Frequenzen

Chlorbutin besitzt 24 Normalschwingungen, von denen 15 zur Rasse A' und 9 zur Rasse A'' gehören.
Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wurde mit Hilfe eines IR-, FIR- und Ramanspektrums vorgenommen und mit dem Spektrum von Butin-1 [25] verglichen.
Das FIR-Spektrum war durch in der Probe enthaltene Verunreinigungen (1-Chlorbuten-1) gestört. Die Zuordnung blieb deshalb zweifelhaft und auf die entsprechenden Frequenzen wurde in der Anpassung verzichtet.
Der Vergleich mit t-Butylchloracetylen [17] und Äthylchlorid [26][27] lieferte die Anfangskraftkonstanten für das Programm NCA.

Tabelle 10

Art der Schwingung	Frequenzen (cm^{-1}) gem.	ber.	gem. - ber.
A'			
(C≡C-Cl) in plane	305	311	-6
Gerüstschwingung	470	480	-10
ν ≡C-Cl (Raman)	615 R	608	7
νH_3C-CH_2	925	915	10
$\nu -H_2C-C\equiv$	990	987	3
r CH_2	1070	1080	-10

Art der Schwingung	Frequenzen (cm^{-1}) gem.	ber.	gem. - ber.
w CH_2	1320	1318	2
δ_s CH_3	1378	1379	-1
δ'_s CH_3	1460	1451	9
δ CH_2	1475	1489	-14
ν -C≡C-	2255	2250	5
ν_s CH_2	2910	2910	0
ν_s CH_3	2950	2950	0
ν'_s CH_3	2990	2995	-5
A''			
r CH_2	785	785	0
r CH_3	1090	1082	8
t CH_2	1255	1249	6
δ_a CH_3	1440	1446	-6
ν_a CH_2	2950	2949	1
ν_a CH_3	2995	2994	1

Tabelle 11
Kraftkonstanten +)

Art der Kraftkonstante		Wert
Streckschwingung	(s) C-H (CH_3)	4.846
	(s) C-H (CH_2)	4.680
	(s) H_3C-CH_2	4.530
	(s) -H_2C-C≡	2.878 ++)

+) Im Programm NCA wurden offensichtlich zu kleine Fehler berechnet. Sie dürften hier 0.01 bis 0.1 betragen.

Art der Kraftkonstante		Wert
Streckschwingung	(s) -C≡C-	15.145
	(s) C-Cl	7.025 ++)
Knickschwingung	(b) H-C-H (CH_3)	0.482
	(b) H-C-C (CH_3)	0.753
	(b) H-C-H (CH_2)	0.517
	(b) H-C-C≡ (CH_2)	0.835
	(b) H_3C-CH_2-C≡	0.918
	(b) H-C-CH_3 (CH_2)	0.498
"linear bending"	(l) -C-C≡C-	0.227
	(l) -C≡C-Cl	0.359
Torsion (festgehalten)		0.109
Wechselwirkungskraftkonstanten:		
(s) C-H (CH_3) / (s) C-H (CH_3)		0.080
(s) C-H (CH_2) / (s) C-H (CH_2)		0.056
(b) H-C-C (CH_3) / (b) H-C-C (CH_3)		-0.063
(b) H-C-H (CH_2) / (b) H-C-C≡ (CH_2)		0.065
(b) H-C-H (CH_3) / (b) H-C-C (CH_3)		0.053

(Dimensionen: Streckschwingungen mdyn/Å, Knickschwingungen mdyn Å/rad^2, Wechselwirkungskraftkonstanten (s)/(s) mdyn/Å, (b)/(b) mdyn Å/rad^2, Torsion mdyn Å/rad^2)

Tabelle 12
Zentrifugalverzerrungsparameter (kHz)

Δ_J = 0.210	δ_J = 0.0281
Δ_{JK} = -14.37	δ_K = 4.336
Δ_K = 905.6	

++) Diese Kraftkonstanten sind stark korreliert. Vgl. S. 51.

τ-Konstanten (MHz)

τ_{aaaa} = -0.357 E+01
τ_{bbbb} = -0.106 E-02
τ_{cccc} = -0.614 E-03
τ_{aabb} = 0.502 E-01
τ_{abab} = -0.131 E-01
τ_{aacc} = 0.334 E-01
τ_{acac} = -0.775 E-03
τ_{bbcc} = -0.798 E-03
τ_{bcbc} = -0.143 E-05

Bei der Anpassung der Kraftkonstanten zeigte sich, daß die -C-C≡ -Streckschwingung stark mit der C-Cl -Streckschwingung korreliert ist. Der Vergleich mit Tabelle 13 zeigt, daß die Werte dieser beiden Kraftkonstanten stark von den entsprechenden Werten in ähnlichen Molekülen abweicht. Sie sind aus diesen Gründen wenig zuverlässig.
Andererseits ändern sich deswegen die Zentrifugalverzerrungsparameter kaum, da der zu niedrige Wert der C-C -Kraftkonstante durch den zu hohen Wert der C-Cl -Konstante wieder ausgeglichen wird. Übernimmt man für beide Parameter die üblichen Literaturwerte, bleiben die Zentrifugalverzerrungsparameter beinahe gleich.

Tabelle 13
Vergleich wichtiger Kraftkonstanten: 1) -C-C≡ 2) -C≡C- 3) C-Cl

1-Chlorpropin		1,3-Dichlorpropin	t-Butylchloracetylen		1-Chlorbutin-1
(28)	(29)	(30)	(17) Satz I	Satz II	diese Arbeit
5.257	5.13	5.47	4.82	4.75	2.88
15.72	15.80	15.46	14.76	14.76	15.14
5.158	5.30	3.82	5.29	5.41	7.02

E. ZUSAMMENFASSUNG

Die Deutung des sehr linienreichen Spektrums von 1-Chlorbutin-1 bereitete größere Schwierigkeiten als erwartet.
Die konventionellen Programme zur Anpassung von gemessenen Linien sind bei fast symmetrischen Kreiseln ($\varkappa \approx -1$), bei denen nur R-Zweig-Übergänge des a-Typs meßbar sind, wenig geeignet. Eine gute Anpassung bedeutet nicht, daß die Zuordnung in jedem Fall richtig ist.
Einmal konnte ein Satz von 25 Linien mit einem Standardfehler von 150 kHz angepaßt werden, von denen 6 (wie sich später herausstellte) zu einer angeregten Schwingung gehörten.
Zum andern waren die errechneten Rotationskonstanten mit einem äußerst hohen Fehler behaftet, der bei ungünstiger Linienauswahl fast so groß wie der Wert selbst wurde.
Die Zentrifugalverzerrungsparameter ließen sich durch die Zentrifugalverzerrungsanalyse überhaupt nicht berechnen. Gründe sind die vielen hohen Korrelationen, der geringe Zentrifugalverzerrungsbeitrag und die schwache funktionale Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz.

Deshalb wurde das Spektrum auf neuen, völlig andern Wegen ausgewertet.
Die 5 Watson-Zentrifugalverzerrungsparameter wurden aus dem Schwingungsspektrum mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse berechnet.
Diese Parameter konnten nun bei der Anpassung der Linien im Programm VT 21 vorgegeben und festgehalten werden. Auf diese Weise wurden die Korrelationen beseitigt und die Rotationskonstanten mit einem vernünftigen Fehler berechnet.

Betrachtet man die Korrelationsmatrizen (Tabelle 4b), so wird offensichtlich, daß nicht alle acht Watsonparameter voneinander unabhängig sein können.
In dieser Arbeit ist nun versucht worden, einen Satz von weniger als acht nicht mehr korrelierten Parametern zu finden, der das Spektrum ebensogut beschreibt wie die Watson-Formel.

Dies gelang durch die Reihenentwicklung der reduzierten Energie, durch die Verwendung der Ausdrücke (B+C), (B-C) anstatt der reinen Rotationskonstanten und durch die Definition des neuen Parameters m.
Der Zentrifugaleffekt konnte wie im symmetrischen gestreckten Kreisel mit den Konstanten D_J und D_{JK} beschrieben werden.

Für die Übergangsfrequenzen wurden die Gleichungen (59) bis (63) gefunden, die trotz ihrer rechenintensiven Ableitung so einfach sind, daß sie sich bequem auf Kleinrechnern programmieren lassen.
Für die Zuordnung des Spektrums äußerst wichtig sind die Gleichungen (64) bis (68), in denen Linien verschiedenen Typs miteinander verknüpft werden: Bereits durch die Zuordnung einer Linie mit K = 1 ist das gesamte starre R-Zweig-Spektrum des a-Typs festgelegt!

Die Konstanten, die mit diesen beiden Verfahren erhalten werden, lassen sich nicht ohne weiteres miteinander vergleichen. Die Zentrifugalverzerrungsparameter D_J und D_{JK} des symmetrischen Kreisels entstehen aus der Definition der Watson-Konstanten Δ_J und Δ_{JK} unter Berücksichtigung der Bedingung B = C. Die dafür errechneten Werte müssen vergleichbar sein.

Anders verhält es sich jedoch bei den effektiven Rotationskonstanten wegen ihrer Abhängigkeit von den Zentrifugalverzerrungsparametern [+].
Die Werte der Rotationskonstanten B und C differieren für die beiden Verfahren um ca. 10 bis 15 kHz. Der Einfluß der Näherung bei der Berechnung der Zentrifugalverzerrungskonstanten läßt sich dabei allerdings schlecht abschätzen.
Von Nutzen könnten die nach der zweiten Methode berechneten Konstanten B und C bei der Strukturberechnung des Moleküls

---

[+] Verwendet man die in der Normalkoordinatenanalyse berechneten τ-Konstanten, so wird (wegen der großen Differenz zwischen A und B bzw. C) zwischen den effektiven und den ungestörten Konstanten B und C ein Unterschied von 7 kHz erwartet.

werden. Da die Konstante R_6 bei dieser Berechnung zu null wird, sind die effektiven und die ungestörten Werte für B und C identisch.

Bei der Analyse des Spektrums fällt auf, daß bei einigen Linien die berechnete von der gemessenen Frequenz ca. 200 kHz abweicht. Diese Übergänge wurden wiederholt sorgfältig nachgemessen, wobei die Frequenzunterschiede jedoch gering blieben. Da die Zuordnung gesichert erscheint, wurden sie nicht aus der Anpassung entfernt.
Linien mit $K \geq 3$ konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Sie liegen in einem Gebiet besonders hoher Liniendichte. Bei $K = 3$ sind die Übergänge nicht mehr streng entartet. Ihr Frequenzunterschied beträgt bis zu einigen hundert kHz. Die Übergänge mit $K = 4$ waren schwach und durch die Hyperfeinstruktur in Quartetts aufgespalten, von denen immer eine oder mehrere Komponenten verdeckt waren.
Im b-Spektrum erscheinen in der Frequenzberechnung bei höheren J-Quantenzahlen (ab 25) Q-Zweige mit äußerst hohen Linienstärken, die trotz der geringen Dipolmomentkomponente in b-Richtung meßbar sein sollten. Doch wurde auch hier keine eindeutige Zuordnung erzielt.

Fräulein Dipl.-Chem. G. S c h r e m , Herrn H. und Frau M. W a g n e r danke ich für die Aufnahme der IR- und Raman-Spektren, Herrn Doz. Dr. V. H o f f m a n n für die Aufnahme des FIR-Spektrums.
Herrn cand. scient. D. C h r i s t e n danke ich für die Überlassung des Programmes NCA und besonders für seine ständige Bereitschaft zu fruchtbaren Diskussionen.

F. ANHANG

Liste der verwendeten Programme

NCA

Autor: D. Christen

Anpassung von Kraftkonstanten an Schwingungsfrequenzen, Zentrifugalverzerrungskonstanten, Schwingungsamplituden und Coriolis-Kopplungskonstanten.

MODEL

Autoren: I. Botskor, V. Typke

Berechnung der Molekülstruktur, der Dipolmomentkomponenten und Quadrupolkopplungskonstanten bezüglich des Hauptträgheitsachsensystems; Berechnung der Strukturempfindlichkeit.

HT1NQ

Autor: Herberich

Berechnung der Frequenzen des starren Kreisels für Moleküle mit einem Quadrupolkern mit Spin I = 1 oder I = 3/2.

VT 16

Autor: V. Typke

Programm zur Berechnung eines Rotationsspektrums mit Zentrifugalverzerrung, wahlweise in I^r- oder III^r-Darstellung.

VT 20

Autor: V. Typke

Signifikanz der gemessenen Linien für die Zentrifugalanalyse.

VT 21

Autor: V. Typke

Zentrifugalverzerrungsanalyse für asymmetrische Kreisel

Literaturverzeichnis

(1) F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1868 (1930)
(2) R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4667 (1933)
(3) H. Heel, Z. Elektrochem. 64, 962 (1960)
(4) M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927)
(5) E. B. Wilson, J. B. Howard, J. Chem. Phys. 4, 260 (1936)
(6) B. T. Darling, D. M. Dennison, Phys. Rev. 57, 128 (1940)
(7) J. K. G. Watson, Mol. Phys. 15, 479 (1968)
(8) W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spektra, Interscience Publishers (1970)
(9) H. W. Kroto, Molecular Rotation Spectra, John Wiley & Sons (1975)
(10) C. H. Townes, A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1955)
(11) D. Kivelson, E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. 21, 1229 (1953)
(12) J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. 48, 181 (1968)
(13) S. C. Wang, Phys. Rev. 34, 243 (1929)
(14) H. C. Allen jr., P. C. Cross, Molecular Vib-Rotors, Wiley, New York (1963)
(15) H. Günther, Dissertation, Tübingen (1975)
(16) V. Typke, Z. Naturforsch. 26a, 1775 (1971)
(17) W. Hüttner, Z. Naturforsch. 25a, 1281 (1970)
(18) F. Gleisberg, Dissertation, Ulm (1976)
(19) H. D. Kamphusmann, Dissertation, Karlsruhe (1970)
(20) C. C. Costain, J. Chem. Phys. 23, 2037 (1955)
(21) H. K. Bodenseh, Z. Naturforsch. 22, 523 (1967)
(22) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York (1955)
(23) D. Christen, J. Mol. Struct. 48, 101 (1978)
(24) W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 55, 477 (1971)
(25) J. Saussey, J. Lamotte, J. C. Lavalley, Spektrochim. Acta 32A, 763 (1976)
(26) A. B. Dempster, G. Zerbi, J. Mol. Spectr. 39, 1 (1971)
(27) A. Urban, W. Zeil, unveröffentlicht

(28) J. L. Duncan, Spectrochim. Acta 20, 1197 (1964)
(29) A. G. Meister, J. Chem. Phys. 16, 950 (1948)
(30) D. Christen, F. Gleisberg, G. Kremer und W. Zeil
J. Mol. Spectr. 70, 179 (1978)

L e b e n s l a u f

1949	geboren am 18. März in Friedrichshafen Eltern: Otto Rückert und Hilde, geb. Sigg
1955 - 1960	Besuch der Volksschule in Friedrichshafen
1960 - 1968	Besuch des Graf-Zeppelin-Gymnasiums in Friedrichshafen. Reifeprüfung Juni 1968
1968 - 1974	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen Vordiplom: 23. September 1971 Hauptdiplom: 19. November 1974
1975 - 1978	Fertigung der Dissertation "Mikrowellenspektrum und Normalkoordinatenanalyse von 1-Chlorbutin-1" im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. Werner Zeil.

Weitere akademische Lehrer waren:
Prof. Dr. E. Bayer, Doz. Dr. V. Hoffmann,
Prof. Dr. G. Kortüm, Prof. Dr. E. Lindner,
Prof. Dr. H. Mauser, Prof. Dr. E. Müller †,
Prof. Dr. H. Oberhammer, Prof. Dr. Oelkrug,
Prof. Dr. W. Rüdorff.